ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

54. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

VIERUNDFÜNFZIGSTER BAND

Mit 300 Textfiguren

(Abgeschlossen März—Mai 1929)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1929

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 21. März 1929.

Seite

A. Kussmann und **B. Scharnow,** Über die Koerzitivkraft. I. Teil: Koerzitivkraft und mechanische Härte. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1929) 1

W. Boas und **E. Schmid,** Über die Dehnung von Cadmiumkristallen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 26 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1929) 16

Sophie Dembińska, Über die Kristallstruktur dünner Metallschichten. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1929) 46

Erwin Wrede, Konzentrationsmessungen an einatomigem Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 29. Januar 1929) 53

W. G. Burgers und **J. C. M. Basart,** Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen. II. Über die Orientierung der Kristalle, welche sich durch Rekristallisation nach starker Deformation bilden. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1929) 74

M. G. Peteri und **W. Elenbaas,** Intensitäten im He-Spektrum als Funktion von Druck und Elektronengeschwindigkeit. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1929) 92

Rud. Suhrmann, Über die Gesetzmäßigkeiten der lichtelektrischen Gesamtemission. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Dezember 1928) . . 99

N. S. Japolsky, Über die achsensymmetrischen elektromagnetischen Wellen mit axialer Fortpflanzungsrichtung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1928) 108

G. I. Pokrowski, Über die Synthese von Elementen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1929) 123

V. S. Vrkljan, Das eindimensionale relativistische Kepler-Problem in der Wellenmechanik. (Eingegangen am 23. Januar 1929) 133

F. Löhle, Über die Abhängigkeit des Reizschwellenwertes vom Sehwinkel. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1929) 137

Robert Jaeger, Zusatz zu der Arbeit: Eine Kompensationsmethode zur Messung schwacher Ströme. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 9. Februar 1929) 152

Clemens Schaefer, Eine Bemerkung zum Ramaneffekt. (Eingegangen am 4. März 1929) 153

M. Leontowitsch, Bemerkung über das Spektrum des in K_2CO_3-Lösung zerstreuten Lichtes. (Eingegangen am 11. Februar 1929) 155

Seite

O. Stern, Erwiderung auf die Bemerkung von D. A. Jackson zu John B. Taylors Arbeit: „Das magnetische Moment des Lithiumatoms". (Eingegangen am 11. Februar 1929) 158

A. S. Predwoditelew, Berichtigung zur Arbeit: „Über die absoluten Geschwindigkeiten der H_2O-Moleküle, welche bei der Dehydratation von Kristallhydraten herausfliegen. II." (Eingegangen am 11. Januar 1929) . . . 159

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 4. April 1929.

W. Bothe, Die Streuabsorption der Elektronenstrahlen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1929) 161

G. Goldbaum und **E. Waetzmann,** Geschwindigkeitsmessungen mit erhitzten Drähten in stehenden Luftwellen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1929) 179

I. I. Rabi, Zur Methode der Ablenkung von Molekularstrahlen. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für Physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 12.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1928) 190

W. Finkelnburg und **R. Mecke,** Die Bandensysteme im Molekülspektrum des Wasserstoffs. Teil I: Das Singulettsystem. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) (Eingegangen am 14. Februar 1929) 198

W. Gremmer, Serien im Kryptonbogenspektrum. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1929) 215

Werner Ehrenberg und **Felix Jentzsch,** Über die Auslösung von Photoelektronen durch Röntgenstrahlen aus Metallspiegeln an der Grenze der Totalreflexion. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1929) . . 227

V. Pavlov und **N. Sueva,** Eine Methode zur Bestimmung der kritischen Spannungen und deren Anwendung auf Quecksilberdampf. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1929) 236

W. Kapuściński und **J. G. Eymers,** Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Quecksilberhydrids. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 8. Februar 1929) 246

R. Bock, Über die Homogenität des magnetischen Feldes in der Helmholtz-Gaugainschen Doppelkreisanordnung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Februar 1929) 257

G. Fanselau, Die Erzeugung weitgehend homogener Magnetfelder durch Kreisströme. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1929) . . . 260

S. J. Wawilow und **L. A. Tummermann,** Ein merkwürdiger Fall der Photolumineszenz von Flüssigkeiten. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 24. Januar 1929) 270

J. Dorfman und **R. Jaanus,** Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus. I. Teil. Mit 7 Abbild. (Eingegangen am 4. Februar 1929) 277

J. Dorfman und **I. Kikoin,** Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus. II. Teil. (Eingegangen am 4. Februar 1929) 289

J. Kudar, Zur Quantenmechanik der Radioaktivität. (Nachtrag.) (Eingegangen am 8. Februar 1929) 297

Fr. Klingelfuss, Der numerische Wert des Planckschen Wirkungsquantums h nach den Konstanten aus der Elektrodenfunktion und dem Minimumpotential. (Eingegangen am 18. Februar 1929) 300

Seite

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 12. April 1929.

E. Madelung, Eine Übertragung der Diracschen Theorie des Elektrons in gewohnte Formen. (Eingegangen am 1. März 1929) 303

H. Rausch von Traubenberg und **R. Gebauer,** Über den Starkeffekt II. Ordnung bei der Balmerserie des Wasserstoffs. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1929) 307

W. Weizel, Analyse des Bandenspektrums des Heliums. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1929) 321

H. F. Hertlein, Über die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen. Mit 6 Abbild. (Eingegangen am 20. Februar 1929) 341

Egil A. Hylleraas, Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium. (Eingegangen am 22. Februar 1929) 347

Hans Kost, Leitfähigkeitsänderungen von Kupferoxydul. (Eingegangen am 26. Februar 1929) 367

B. Trumpy, Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. III. Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 15. Februar 1929) 372

W. A. Sokolow, Über die Bestimmung des Radiumgehaltes mit Hilfe der γ-Strahlen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1929) . . 385

N. Mirolubow und **J. Poroikow,** Bestimmung und Erhaltung der Isohomogenität der Röntgenstrahlen bei Filtration. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1929) 399

L. H. Germer, Eine Anwendung der Elektronenbeugung auf die Untersuchung der Gasadsorption. Mit 10 Abbild. (Eingegangen am 4. Februar 1929) 408

S. Mrozowski, Bemerkung zur Röntgenlumineszenz des Quecksilberdampfes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Februar 1929) 422

O. Eisenhut und **E. Kaupp,** Über einen Weg der spektralanalytischen Bestimmung leicht schmelzbarer und flüchtiger Substanzen mittels Lenardröhren. (Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium der Betriebskontrolle Oppen der I. G. Farbenindustrie A.-G.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1929) 427

Wilhelm Anderson, Gewöhnliche Materie und strahlende Energie als verschiedene „Phasen" ein und desselben Grundstoffes. (Eingegangen am 23. Februar 1929) 433

Theodor Sexl, Zur Quantentheorie des Atomkerns. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 25. Februar 1929) 445

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 27. April 1929.

Gustav Ortner und **Georg Stetter,** Über den elektrischen Nachweis einzelner Korpuskularstrahlen. Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1929) 449

A. Andreeff, V. Fréederickszund I. Kazarnowsky, Die Abhängigkeit der piezoelektrischen Konstante bei Quarz von der Temperatur. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1929) 477

Hans-Hermann Hupfeld, Die Nachleuchtdauern der J_2-, K_2-, Na_2- und Na-Resonanzstrahlung. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1929) 484

Seite

D. Enskog, Über die Entropie der Gase bei irreversiblen Prozessen. (Eingegangen am 28. Februar 1929) 498

H. Mark, Zur Theorie der Flüssigkeitsinterferenzen. (Eingegangen am 12. Februar 1929) 505

J. Koenigsberger, Messung magnetischer Suszeptibilität in schwachen Feldern. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1929) 511

O. Heckmann und **H. Siedentopf,** Über die Struktur der kugelförmigen Sternhaufen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1929) . . . 518

B. Ray und **P. C. Mahanti,** Feinstrukturabsorptionskanten der Metalle und Metalloide im Röntgengebiet. (Eingegangen am 18. Februar 1929) . . 534

Paul S. Epstein, Zur Theorie des Radiometers. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Dezember 1927) 537

Heinrich Mandel, Zur Axiomatik der fünfdimensionalen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 10. Januar 1929) 564

Heinrich Mandel, Zur tensoriellen Form der wellenmechanischen Gleichungen des Elektrons. (Eingegangen am 1. März 1929) 567

J. Brentano, Der Gebrauch von Verstärkerröhren zur Messung kleiner Energiebeträge. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1929) . . 571

N. Akulov, Zur Atomtheorie des Ferromagnetismus. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1929) 582

Raschco Zaycoff, Zur neuen Quantentheorie. (Eingegangen am 1. März 1929) 588

Raschco Zaycoff, Zur Begründung einer neuen Feldtheorie von A. Einstein. (Zweite Mitteilung.) (Eingegangen am 4. März 1929) 590

G. Szivessy, Bemerkung über die Justierung und den Gebrauch des Braceschen Halbschattenkompensators. Mit 1 Abbild. (Eingegangen am 5. März 1929) 594

Berichtigung zu der Arbeit von Gustav Kettmann 596

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 11. Mai 1929.

W. Finkelnburg und **R. Mecke,** Die Bandensysteme im Molekülspektrum des Wasserstoffs. Teil II: Das Triplettsystem. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1929) 597

Ernst Lindberg, Röntgenspektroskopische Messungen in den *M*-Absorptionsspektren der Elemente Uran bis Wolfram. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1929) 632

D. Burger, Intensitätsmessungen im Heliumspektrum. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1929) 643

R. d'E. Atkinson und **F. G. Houtermans,** Zur Frage der Aufbaumöglichkeit der Elemente in Sternen. (Eingegangen am 19. März 1929) 656

M. Masima und **G. Sachs,** Dichte und Kaltverformung. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Dahlem.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1929) 666

S. Levy, Über die Frequenzänderung des Lichtes durch Variation des optischen Weges. (Eingegangen am 2. April 1929) 674

Clemens Schaefer, Die Eigenschwingungen der CO_3-Gruppe. (Bemerkungen zu einer Darstellung von K. F. Herzfeld.) (Eingegangen am 6. März 1929) 676

Seite

Sten von Friesen, Über die Atomebenenabstände der Gipskristalle. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. März 1929) 679

D. Skobelzyn, Über eine neue Art sehr schneller β-Strahlen. Mit 9 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. (Eingegangen am 23. Februar 1929) . . 686

H. Bethe, Über den Durchgang von Kathodenstrahlen durch gitterförmige elektrische Felder. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1929) 703

P. N. Ghosh, P. C. Mahanti und **D. N. Sen Gupta,** Das elektrische Moment von Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Februar 1929) 711

V. Fischer, Beiträge zur Thermodynamik der Gemische. (Eingegangen am 5. März 1929) 715

G. I. Pokrowski, Über die Synthese von Elementen. II. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1929) 724

Wilhelm Schütz, Bemerkung zum $\mathfrak{Tg}\, C \cdot \frac{H}{T}$-Gesetz der paramagnetischen Drehung der Polarisationsebene. (Eingegangen am 14. Februar 1929) 731

N. v. Raschevsky, Bemerkung über den zeitlichen Verlauf der thermodynamischen Prozesse. (Eingegangen am 4. März 1929) 736

Raschco Zaycoff, Zur Begründung einer neuen Feldtheorie von A. Einstein. (Dritte Mitteilung.) (Eingegangen am 11. März 1929) 738

Berichtigung zu der Arbeit von W. Boas und E. Schmid: „Über die Dehnung von Cadmiumkristallen“ 740

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 16. Mai 1929.

Hans Murmann, Untersuchungen über die Durchlässigkeit dünner Metallschichten für langwellige ultrarote Strahlung und ihre elektrische Leitfähigkeit. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1929) . . . 741

J. Holtsmark, Zur Theorie der Kopplungsverbreiterung von Spektrallinien. (Eingegangen am 23. März 1929) 761

Aristid v. Grosse, Warum bei radioaktiven Umwandlungen keine H-Kerne ausgesandt werden können. (Aus dem Chemical Research Institute, Shanghai.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. März 1929) . . . 764

W. Orthmann, Über die Veränderung von Resonanzlinien durch vielfach wiederholten Comptoneffekt. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1929) 767

B. Pogány und **R. Schmid,** Über die Intensität der NO-γ-Banden. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1929) 779

Hans Steinhäusser, Untersuchungen über elektrodenlose Ringentladung bei ungedämpfter Anregung. Mit 10 Abbild. (Eingegangen am 23. März 1929) 788

V. Fock und **D. Iwanenko,** Über eine mögliche geometrische Deutung der relativistischen Quantentheorie. (Eingegangen am 25. März 1929) . . . 798

G. B. Bonino, Bemerkungen über das Ultrarotspektrum einiger Halogenverbindungen. (Eingegangen am 25. März 1929) 803

G. Borelius, Bemerkungen zu den Resultaten der wellenmechanischen Berechnungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes reiner Metalle. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. März 1929) 806

Seite

W. Hanle und **E. F. Richter,** Polarisationserscheinungen bei der stufenweisen Anregung der Fluoreszenz von Quecksilberdampf. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1929) 811

W. Hanle und **B. Quarder,** Über Polarisation bei Neon-Elektronenstoßleuchten und Neon-Kanalstrahlleuchten. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1929) 819

G. H. Dieke, S. Imanishi und **T. Takamine,** Neue Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. März 1929) 826

F. Sauerwald und **W. Radecker,** Über die Messung der inneren Reibung der Metalle, insbesondere des Quecksilbers. Vorläufige Mitteilung. (Eingegangen am 7. April 1929) 844

W. Hanle, Die Anregungsfunktion der Quecksilberresonanzlinie 2537. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1929) 848

W. Hanle, Bemerkung über die Intensität von Spektrallinien. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 3. April 1929) 852

Rupert Wildt, Über die Absorptionsbanden der Fixsternspektren. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. März 1929) 856

Gustav Hueber, Bemerkungen zur Arbeit des Herrn M. Broszko „Über die Grundprinzipien der speziellen Relativitätstheorie Einsteins". (Eingegangen am 30. März 1929) 880

P. Harteck, Richtigstellung einer Anmerkung in E. Wredes Arbeit „Konzentrationsmessungen an einatomigem Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff". (Eingegangen am 9. April 1929) 881

Autorenregister 882

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über die Koerzitivkraft.
I. Teil. Koerzitivkraft und mechanische Härte.

Von **A. Kussmann** und **B. Scharnow** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1929.)

Es wird die Abhängigkeit der Koerzitivkraft (magnetischen Härte) von der mechanischen Härte und vom Aufbau der Legierungen untersucht. Es wird nachgewiesen, daß in festen Lösungen (Mischkristallen), in denen mit der Änderung des Raumgitters die mechanische Härte, der elektrische Widerstand usw. gegenüber dem reinen Metall stark ansteigen, die Koerzitivkraft nur unwesentlich verändert ist, und daß kein direkter Zusammenhang mit der Legierungshärte besteht. Ferner wird gezeigt, daß die Koerzitivkraft in heterogenen Gemengen unabhängig von dem Härteverlauf stets einen starken Anstieg aufweist. Eine Erklärung hierfür ergibt sich nur durch die Annahme einer Beanspruchung des Ferromagnetikums durch dauernde Eigenspannungen (Schrumpfungsspannungen), die aus den verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Komponenten des Gemenges resultieren.

A. Einleitung.

Während die Untersuchung der Abhängigkeit der mechanischen Härte vom Aufbau der Legierungen zu bestimmten Regeln und Theorien geführt hat, liegen über die vielfach als „magnetische Härte“ bezeichnete Koerzitivkraft keine derartigen systematischen Untersuchungen vor; man hat sich meistens darauf beschränkt, auf Grund zahlreicher Beispiele ein gesetzmäßiges Zusammengehen beider Eigenschaften festzustellen, ohne dabei auf die Ursache der Verknüpfung näher einzugehen. Eine zusammenfassende Untersuchung dieses Problems scheint daher sowohl für die Theorien der Härte als auch für die Erklärung mancher Erscheinungen des Ferromagnetismus von Wichtigkeit zu sein.

Die Härte der Metalle und Legierungen wird hauptsächlich durch drei Faktoren beeinflußt*:

1. durch die Konstitution, insbesondere die feste Lösung zweier Metalle oder das Auftreten von Verbindungen,

2. durch plastische Verformung (Verfestigung),

3. durch Vorgänge, wie z. B. die „Stahlhärtung“ oder die „Vergütung“, die eine Umwandlung durch Wärmebehandlung zur Vorbedingung haben.

* Die Einteilung ist, wie man insbesondere an 3. ersieht, nur formal. Sie ist einem Aufsatz von Sachs (l. c.) entlehnt.

Bei allen Vorgängen nach 2. und 3. ist ein weitgehender Parallelismus zwischen Koerzitivkraft und Härte beobachtet worden. Jede Kaltbearbeitung, die die Härte vergrößert, setzt auch die Koerzitivkraft herauf. Dieser Anstieg ist weitgehend proportional dem Bearbeitungsgrad; die erhöhten Werte lassen sich durch eine nachfolgende Glühung und Rekristallisation wieder beseitigen (Goerens*, Maurer** bei Zugversuchen, Krüzner*** bei der Torsion). Fig. 1 zeigt den Gang von Koerzitivkraft und Härte an einem abgeschreckten Stahl, der auf verschiedene Temperaturen angelassen ist, Fig. 2 entsprechende Messungen**** an Ni- und Cr–Ni-Stählen in einer etwas anderen Darstellung. Wie man aus dem mittleren linearen Teil in Fig. 2 erkennt, ist der Zusammenhang zwischen beiden Werten so eng, daß er es häufig ermöglicht, in der Fabrikationskontrolle die Härtebestimmung durch die einfachere Koerzitivkraftmessung zu ersetzen (magnetische Analyse†). Allgemein wird daher in der Literatur von einer Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der mechanischen Härte gesprochen.

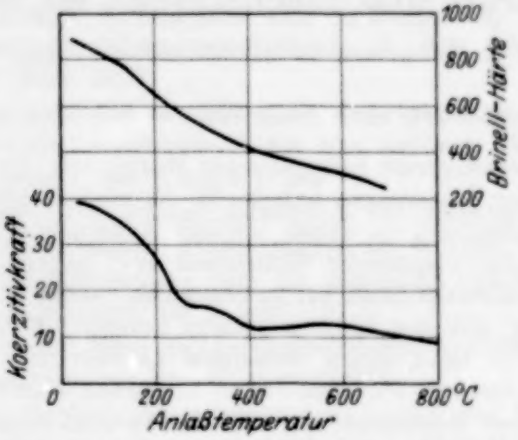


Fig. 1. Einfluß des Anlassens auf Koerzitivkraft und Härte eines Stahles.

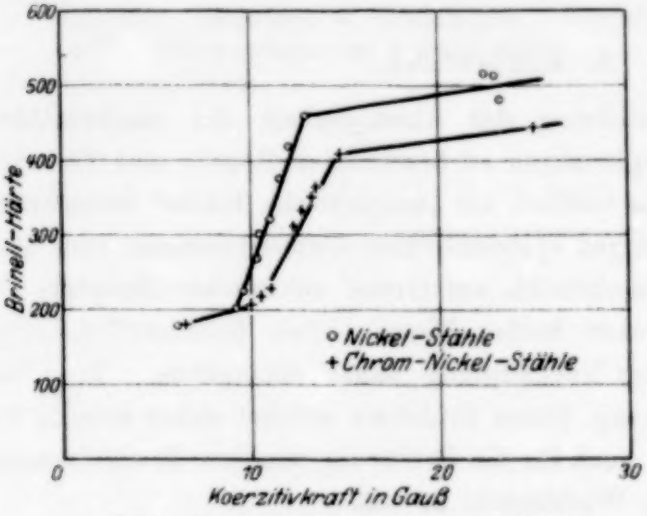


Fig. 2. Koerzitivkraft und Härte von Stählen (nach Gebert).

---

* P. Goerens, Ferrum **10**, 65, 1912/13.
** E. Maurer, Kruppsche Monatshefte **4**, 65, 1923.
*** H. Krüzner, Arch. f. Elektrotechn. **12**, 234, 1923.
**** N. J. Gebert, Journ. Amer. Steel. Trans. Soc., Juni 1919.
† Vgl. O. v. Auwers, Phys. Z. **28**, 871, 1927.

Als Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung wurde die Änderung der Härte mit der Konstitution gewählt, die uns insbesondere durch die Arbeiten von Kurnakow* und seinen Mitarbeitern bekannt ist. Auch hier ist bei einer ganzen Reihe von Legierungen ein paralleler Gang zwischen Härte und Koerzitivkraft gefunden worden, doch zeigt das Beispiel der Fe–Si-Legierungen**, daß der Parallelismus nicht allgemein gelten kann. Es entstand daher die Aufgabe, für den Verlauf der Koerzitivkraft in Legierungsreihen allgemeine Regeln aufzustellen und mit dem Verlauf der Härte zu vergleichen. Die Untersuchung bezog sich auf die drei Typen des Gemenges, des Mischkristalls und der Verbindung, von denen insgesamt 17 verschiedene Fälle geprüft wurden.

Als Beispiel für Mischkristallreihen seien Messungen an Fe–Al-, Fe–Cr-, Ni–Cu- und Ni–Fe-Legierungen, als Beispiel heterogener Gemenge an Fe–Cu, Fe–Ni–Cu und Co–Cu-Legierungen angegeben. An Verbindungen konnten keine eigenen Messungen durchgeführt werden.

B. Experimenteller Teil.

Härte und Koerzitivkraft von Mischkristallen. Im Falle der festen Lösung (Mischkristalle) wird die Härte des reinen Bestandteils durch den in Lösung gehenden Zusatz gewöhnlich stark erhöht. In einem binären System weist die Härtekurve daher ein Maximum auf, das bei gleicher Atomkonzentration der Komponenten liegt. Analoge Gesetzmäßigkeiten gelten für andere physikalische Eigenschaften, wie den spezifischen elektrischen Widerstand usw. — Über die Ursache der Härteerhöhung durch Legierung liegen mehrere Theorien vor, von denen hier nur die beiden Grundauffassungen angedeutet werden sollen. Von ihnen sieht die eine die Ursache der Härtung in der durch den Eintritt der Fremdatome bedingten Gitterstörung, die ähnlich wie bei der Verfestigung eine elastische Verspannung und Blockierung der Gleitebenen bedingen soll (vgl. Ludwik***, Sachs****). Die andere Auffassung dagegen leugnet das Auftreten eines inneren Spannungszustandes als Folge einer nur lokalen Raumgitterdeformation und sieht in der Härte der Mischkristalle ausschließlich eine Eigenschaft, die gleichermaßen für die Elemente und

---

* N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny, ZS. f. anorg. Chem. **60**, 1, 1908; **68**, 123, 1910.

** M. Paglianti, Met. 1912, S. 217.

*** P. Ludwik, ZS. d. Ver. d. Ing. **63**, 142, 1919.

**** G. Sachs, Mitt. a. d. Materialprüfungsamt, Heft 11, 1926; vgl. ZS. f. Metallkde. **17**, 85, 1925.

Verbindungen charakteristisch ist und von der Atomkonfiguration abhängt (vgl. Tammann*, Honda**, Friederich***). Da der Härteverlauf und zum Teil auch die Koerzitivkräfte der zu untersuchenden Legierungsreihen — allerdings an getrennten Proben verschiedener Reinheit ermittelt — bereits bekannt sind, konnten sich die Messungen auf einige Stichproben aus möglichst reinen Materialien beschränken. — Die verwandten Fe–Al- und Fe–Cr-Legierungen waren aus Elektrolyteisen, die Ni–Cu-Legierungen (außer dem Monelmetall) aus Elektrolytnickel als Ausgangsmaterial im Vakuum erschmolzen. Für die Messung der Nickel–Eisen-Legierungen wurden Proben herangezogen, über deren magnetische Eigenschaften bereits in einer früheren Mitteilung berichtet**** ist und die ebenfalls aus Elektrolyteisen als Ausgangsmaterial im Vakuum hergestellt waren. Alle Proben befanden sich in weichgeglühtem Zustand und waren zuletzt von 900° langsam abgekühlt. Die Härtebestimmung wurde mit einem Rockwell-Härtemesser (Kugeldurchmesser 3,175 mm, Belastung 100 kg, Skale B) vorgenommen. Die Messung der Koerzitivkraft erfolgte magnetometrisch. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zahlenmäßig wiedergegeben.

Tabelle 1.

Zusammensetzung		Härte nach Rockwell $B_{1/8}$	Koerzitivkraft in Gauß
Eisen–Aluminium-Legierungen	Fe + 0 % Al	40	0,5
	6	89	0,3
	12	110	0,5
Eisen–Chrom-Legierungen	Fe + 0 % Cr	40	0,5
	14,5	81	0.95
	25	93	1,5
Nickel–Kupfer-Legierungen	Ni + 0 % Cu	50	0,8
	10	—	0,8
	20	—	0,7
	28 (Monelmetall)	88	0,15
Nickel–Eisen-Legierungen	Ni + 0 % Fe	50	0,9
	10,4	75	0,4
	17,5	83	0,3
	23	86	0,25
	30,5	85	0,35
	40	85	0,4

* G. Tammann, Lehrb. d. Metallogr., 3. Aufl., S. 332, 1914.

** K. Honda, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **11**, Nr. 1, 1922.

*** E. Friederich, Fortschr. d. Phys. u. Chem. **18**, 713, 1926.

**** E. Gumlich, W. Steinhaus, A. Kussmann und B. Scharnow, Elektr. Nachr.-Techn. **5**, 83, 1928.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß ebenso wie bei dem schon erwähnten Beispiel Fe–Si die Mischkristalle mit Zunahme des zweiten Legierungsbestandteils zwar einen zum Teil beträchtlichen Anstieg der Härte, aber nicht der Koerzitivkraft zeigen, da ihre Schwankungen in der Größenordnung derjenigen der reinen Metalle bleiben. Dieser Befund wurde außer diesen und den in den Tabellen 2 bis 4 angegebenen Werten für die Mischkristallgebiete von Fe–Cu, Ni–Fe–Cu und Co–Cu noch durch Messungen an den Systemen Ni–Co, Fe–Co, Ni–Al, Ni–Mn und Ni–Sn bestätigt, so daß sich der niedrige Wert der Koerzitivkraft für Mischkristalle, d. h. ihre fast völlige Unabhängigkeit vom Parameter des Kristallgitters anscheinend ganz allgemein aussprechen läßt.

Härte und Koerzitivkraft von Verbindungen. Verbindungen sind in der Regel wesentlich härter als die sie bildenden Komponenten, und zwar um so mehr, je heteropolarer diese sind. Eigene magnetische Messungen konnten leider in vorliegender Arbeit nicht durchgeführt werden. Auch das in der Literatur vorliegende Material reicht nicht zur Entscheidung der Frage aus, ob die Koerzitivkraft ferromagnetischer Verbindungen größer oder kleiner sei, als die der Mischkristalle. So hat Weiss zwar an normalen Pyrrhotinkristallen (Fe_7S_8) eine Koerzitivkraft von etwa 15 Gauß gemessen, doch da die anormalen Kristalle der gleichen Art wesentlich andere magnetische Eigenschaften zeigten, kann der obige Wert auch noch durch sekundäre Einflüsse überlagert sein.

Härte und Koerzitivkraft von heterogenen Gemengen. In heterogenen Gemengen, d. h. in mechanischen Konglomeraten verschiedener Kristallarten befolgt die Härte ebenso wie die elektrische Leitfähigkeit und die thermische Ausdehnung ein Additivitätsgesetz und läßt sich nach der Mischungsregel aus den Härten der beiden Komponenten berechnen. Die Koerzitivkraft von heterogenen Gemengen ist bisher ausschließlich an solchen Systemen untersucht worden, in denen die zweite, eingelagerte Komponente härter war als das reine Metall und die Härtekurve infolgedessen anstieg. Parallel dem Anstieg der Härte wurde an diesen Legierungen jedesmal auch ein Anstieg der Koerzitivkraft beobachtet (vgl. beispielsweise Fe–C-*, Fe–Ti-Legierungen**), der als kausal bedingt angesehen wurde.

Zur Trennung der Ursachen der beiden Eigenschaften wurden die vorliegenden Messungen an Systemen durchgeführt, in denen die Härte

* E. Gumlich, Wissensch. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst. **4**, 271 ff., 1918.

** Vgl. J. Lamort, Diss. Aachen 1914, der eine Erhöhung der (scheinbaren) Remanenz bei den Fe–Ti-Legierungen nachwies.

absinkt oder zum mindesten nicht ansteigt. Als geeignet erwiesen sich die Eisen–Kupfer-Legierungen, deren Zustandsdiagramm * in Fig. 3 schematisch dargestellt ist. Bei Zimmertemperatur werden auf der eisenreichen Seite nur bis etwa 1%, auf der Cu-Seite nur bis etwa 0,2% in feste Lösung aufgenommen, während sich dazwischen ein heterogenes Gemenge dieser beiden Mischkristallarten vorfindet. Für die vorliegende Arbeit wurden 13 Legierungen verschiedener Zusammensetzung aus Elektrolyteisen mit 0,01% C und Elektrolytkupfer von Kahlbaum als Ausgangsmaterial im Hochfrequenzinduktionsofen unter Vakuum hergestellt und zu zylindrischen Stäben von 6 mm Durchmesser ausgehämmert. Die metallographische Untersuchung zeigte völlige Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten über das Zustandsdiagramm. Die ersten Ausscheidungen des heterogenen Gemenges ließen sich erst bei der Probe mit 9% Cu in Form eines dünnen Saumes in den Korngrenzen erkennen, während bei den niederen

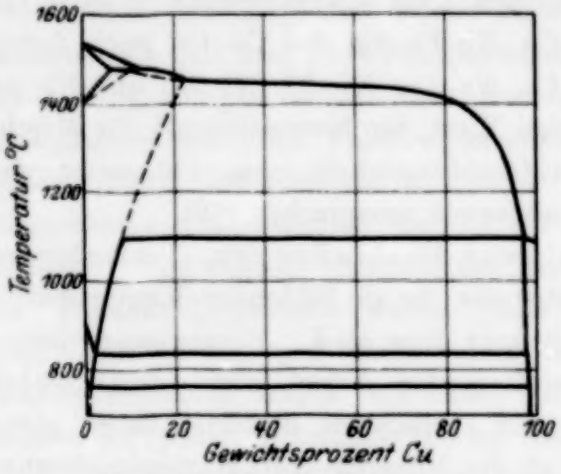


Fig. 3. Zustandsschaubild Eisen—Kupfer.

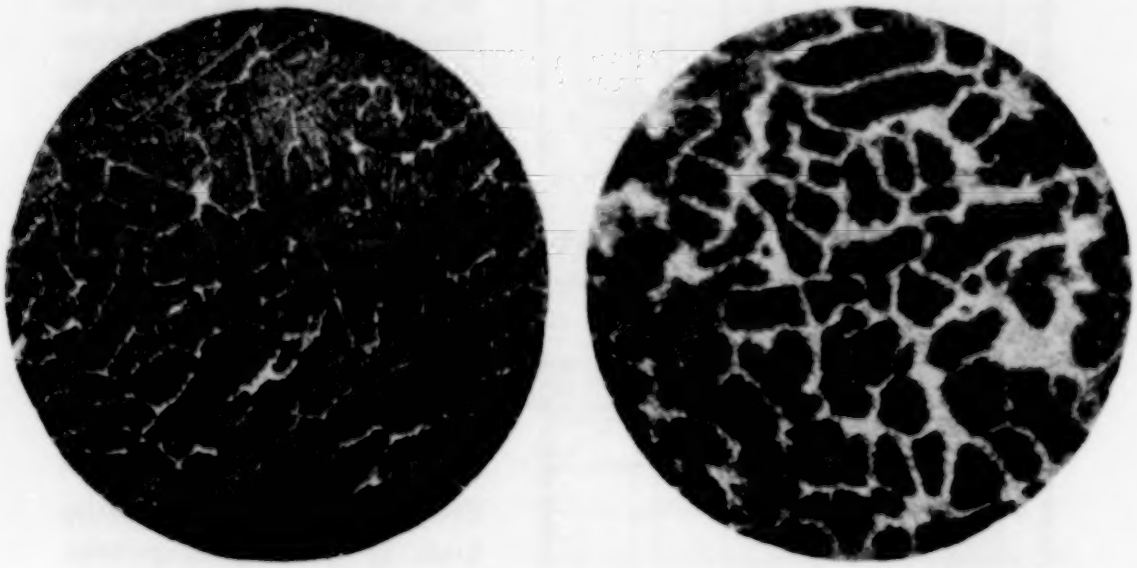
Tabelle 2.

Zusammensetzung		Härte nach Rockwell $B_{1/8}$	Koerzitivkraft in Gauß
Mischkristalle	Fe + 0 % Cu	+ 27	0,66
	0,5	58	0,77
	1,0	72	1,1
Heterogenes Gemenge	Fe + 2,4 % Cu	95	2,9
	2,7	94	3,5
	4,0	95	9,2
	9,1	99	10,0
	20,7	94	13,6
	47	80	21,4
	65	80	20,2
	85	78	17,8
Mischkristalle	Fe + 99,8 % Cu	+ 34	—
	100	— 30	—

* R. Ruer und F. Goerens, Ferrum **14**, 49, 1917. Dort siehe frühere Literatur.

Legierungen die Abscheidung als submikroskopisch angesprochen werden muß. Fig. 4 zeigt die Schliffbilder der Legierungen mit 20,7 und 47 % Cu, aus welchen die völlig gleichmäßige Aneinanderlagerung der kupfer- und eisenreichen Bestandteile hervorgeht. Um die Bearbeitungshärte zu beseitigen, wurden die Proben vor der Untersuchung 8 Stunden bei 800° geglüht und langsam abgekühlt. Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 2 und in Fig. 5 wiedergegeben.

Man erkennt, daß die Härte völlig den nach den Kurnakowschen Regeln erwarteten Verlauf nimmt. Ein Anstieg findet nur beiderseitig in der schmalen Zone der Mischkristalle statt, während in dem heterogenen Gemenge entsprechend der Mischungsregel zwischen



Vergrößerung 150 mal.

Fig. 4. Schliffbild der Eisen–Kupfer-Legierungen mit 20,7 % und 47 % Kupfer.

den beiden Endwerten eine gerade Verbindungslinie vorliegt. Im Gegensatz dazu bleibt die Koerzitivkraft im Mischkristall im wesentlichen in der gleichen Größenordnung wie beim reinen Eisen, erfährt dann aber mit dem Auftreten der Mischungslücke eine Steigerung und erreicht allmählich, mit etwa 20 Gauß, ein Vielfaches der ursprünglichen Werte. Die Koerzitivkraft zeigt also, auch hier in einem heterogenen Gemenge, in dem die Härte abnimmt, einen starken Anstieg. Damit ist bewiesen, daß kein ursächlicher Zusammenhang mit dem Härteverlauf vorliegen kann.

Als ein zweites Beispiel wurden einige Legierungen aus dem ternären System Fe–Ni–Cu untersucht, wobei sich die Messungen jedoch auf die Bestimmung der Koerzitivkraft beschränkten, da die Härtemessung aus technischen Gründen (wegen der geringen Dicke der Proben) nicht

durchführbar war. Ein Verlauf der Härte entsprechend den allgemeinen Regeln (ansteigend im Mischkristallgebiet, rein additiv im heterogenen Gemenge) kann jedoch wohl als genügend gesichert angesehen werden. Das Zustandsschaubild Ni–Fe–Cu (nach Vogel*) geht aus Fig. 6 hervor und zeigt, daß die im Fe–Cu vorhandene Mischungslücke sich mit zunehmendem Ni-Gehalt mehr und mehr verengert, so daß ein bei gleichbleibendem Verhältnis Nickel zu Eisen wie 1 : 1 durchgelegter Schnitt, auf dem die zur Verfügung stehenden acht Proben verteilt waren, erst bei etwa 22% Kupfer in das heterogene Gemenge trifft. Die Legierungen waren ebenfalls aus den elektrolytisch hergestellten Metallen im Vakuum erschmolzen und wurden vor der Messung 20 Stunden bei 900° geglüht. Die erhaltenen Koerzitivkraftwerte sind in Tabelle 3 und in Fig. 6 dargestellt. Sie zeigen vielleicht noch besser als in dem binären System die Steigerung der Koerzitivkraft in der Mischungslücke, welche hiernach bei Raumtemperatur schon bei etwa 17% beginnen muß.

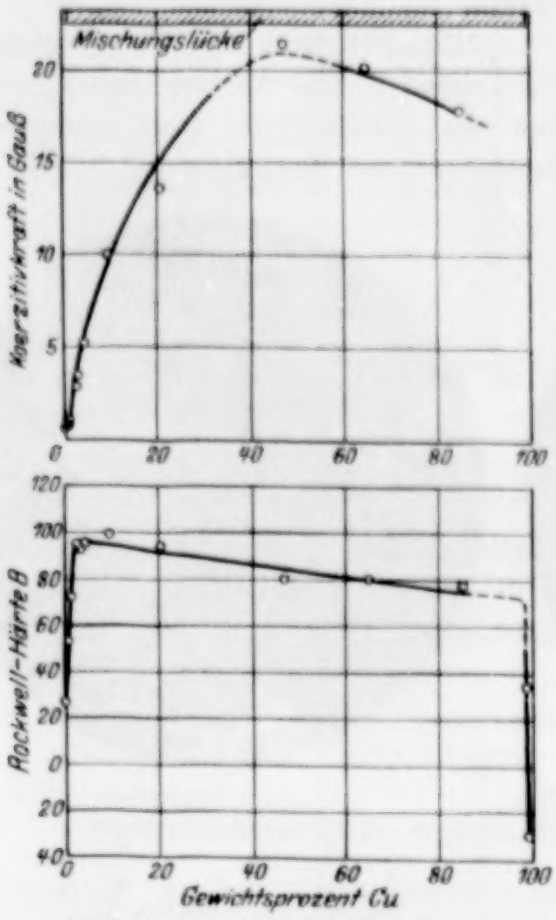


Fig. 5. Koerzitivkraft und Härte im System Eisen–Kupfer.

Als weiteres Beispiel wurden einige Legierungen aus dem System Co–Cu untersucht, das ebenfalls eine breite Mischungslücke** besitzt. Die Ergebnisse, die in Tabelle 4 zusammengestellt sind, zeigen auch hier einen starken Anstieg der Koerzitivkraft im heterogenen Gemenge gegenüber dem Co und den Co–Cu-Mischkristallen. Der unverhältnismäßig hohe Wert der Koerzitivkraft und Härte beim reinen Kobalt ist darauf zurückzuführen, daß dieses bei etwa 400° eine polymorphe Um-

* R. Vogel, ZS. f. anorg. Chem. **67**, 1, 1910.
** R. Sahmen, ebenda **57**, 3, 1908.

wandlung erleidet, die mit einer bedeutenden Volumenänderung und Verfestigung verbunden ist. Ferner wurde von dem einen der Verfasser der

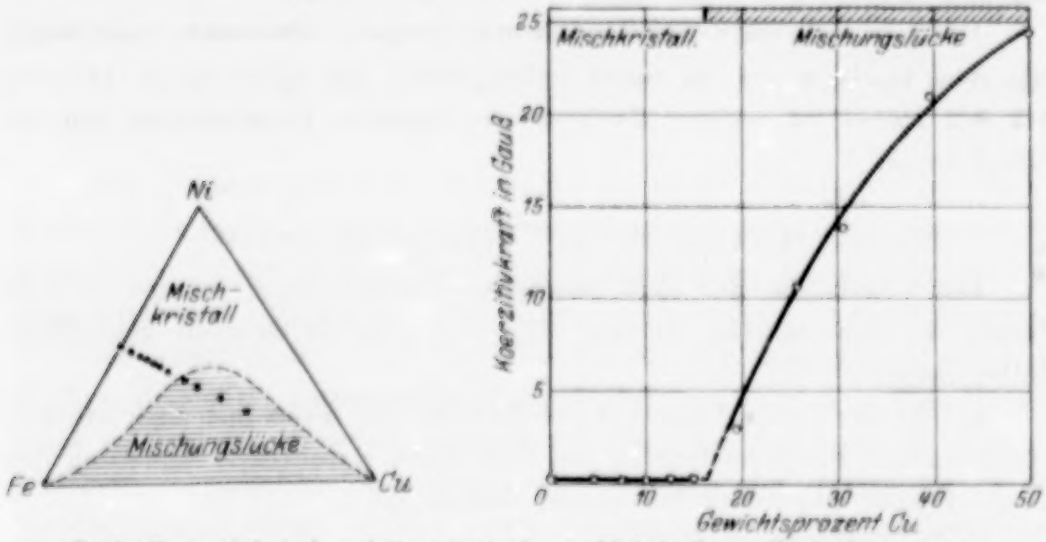


Fig 6. Zustandsdreieck und Koerzitivkraft von Nickel—Eisen—Kupfer-Legierungen.

Tabelle 3.

	Zusammensetzung			Koerzitivkraft in Gauß
	Eisen %	Nickel %	Kupfer %	
Mischkristalle	50,0	50,0	0	0,21
	47,7	47,7	4,6	0,24
	46,3	46,3	7,4	0,24
	45,0	45,0	10,0	0,23
	43,8	43,8	12,6	0,28
	42,5	42,5	15,0	0,27
Heterogenes Gemenge	41,3	41,3	19,4	3,0
	37,2	37,2	25,6	10,7
	34,8	34,8	30,6	13,9
	30,2	30,2	39,6	21,0
	25,0	25,0	50,0	24,4

Tabelle 4.

Zusammensetzung		Härte nach Rockwell B	Koerzitivkraft in Gauß
Mischkristalle	Co + 0 % Cu	108	21,3
	5	84	3,1
	8,5	78	2,0
Heterogenes Gemenge	Co + 50 % Cu	59	42,5
	80	47	35,5
	95	30	35,0

durchführbar war. Ein Verlauf der Härte entsprechend den allgemeinen Regeln (ansteigend im Mischkristallgebiet, rein additiv im heterogenen Gemenge) kann jedoch wohl als genügend gesichert angesehen werden. Das Zustandsschaubild Ni–Fe–Cu (nach Vogel*) geht aus Fig. 6 hervor und zeigt, daß die im Fe–Cu vorhandene Mischungslücke sich mit zunehmendem Ni-Gehalt mehr und mehr verengert, so daß ein bei gleichbleibendem Verhältnis Nickel zu Eisen wie 1 : 1 durchgelegter Schnitt, auf dem die zur Verfügung stehenden acht Proben verteilt waren, erst bei etwa 22% Kupfer in das heterogene Gemenge trifft. Die Legierungen waren ebenfalls aus den elektrolytisch hergestellten Metallen im Vakuum erschmolzen und wurden vor der Messung 20 Stunden bei 900° geglüht. Die erhaltenen Koerzitivkraftwerte sind in Tabelle 3 und in Fig. 6 dargestellt. Sie zeigen vielleicht noch besser als in dem binären System die Steigerung der Koerzitivkraft in der Mischungslücke, welche hiernach bei Raumtemperatur schon bei etwa 17% beginnen muß.

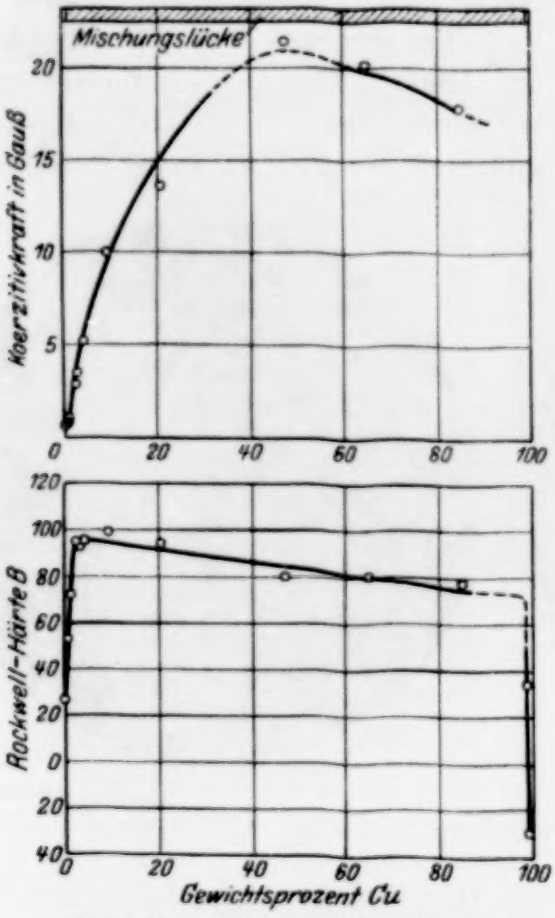


Fig. 5. Koerzitivkraft und Härte im System Eisen—Kupfer.

Als weiteres Beispiel wurden einige Legierungen aus dem System Co–Cu untersucht, das ebenfalls eine breite Mischungslücke** besitzt. Die Ergebnisse, die in Tabelle 4 zusammengestellt sind, zeigen auch hier einen starken Anstieg der Koerzitivkraft im heterogenen Gemenge gegenüber dem Co und den Co–Cu-Mischkristallen. Der unverhältnismäßig hohe Wert der Koerzitivkraft und Härte beim reinen Kobalt ist darauf zurückzuführen, daß dieses bei etwa 400° eine polymorphe Um-

* R. Vogel, ZS. f. anorg. Chem. **67**, 1, 1910.
** R. Sahmen, ebenda **57**, 3, 1908.

wandlung erleidet, die mit einer bedeutenden Volumenänderung und Verfestigung verbunden ist. Ferner wurde von dem einen der Verfasser der

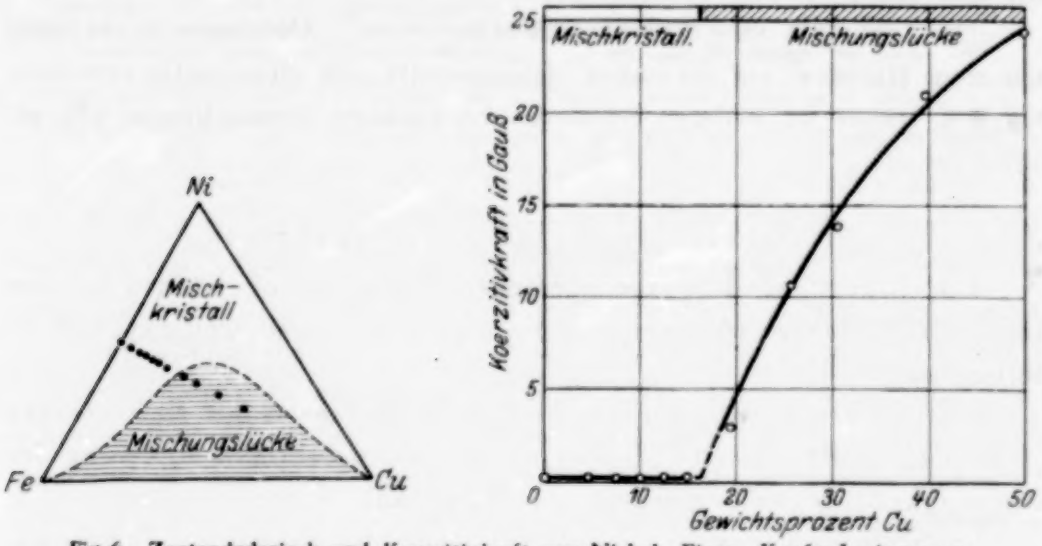


Fig 6. Zustandsdreieck und Koerzitivkraft von Nickel—Eisen—Kupfer-Legierungen.

Tabelle 3.

	Zusammensetzung			Koerzitivkraft in Gauß
	Eisen %	Nickel %	Kupfer %	
Mischkristalle	50,0	50,0	0	0,21
	47,7	47,7	4,6	0,24
	46,3	46,3	7,4	0,24
	45,0	45,0	10,0	0,23
	43,8	43,8	12,6	0,28
	42,5	42,5	15,0	0,27
Heterogenes Gemenge	41,3	41,3	19,4	3,0
	37,2	37,2	25,6	10,7
	34,8	34,8	30,6	13,9
	30,2	30,2	39,6	21,0
	25,0	25,0	50,0	24,4

Tabelle 4.

Zusammensetzung		Härte nach Rockwell B	Koerzitivkraft in Gauß
Mischkristalle	Co + 0 % Cu	108	21,3
	5	84	3,1
	8,5	78	2,0
Heterogenes Gemenge	Co + 50 % Cu	59	42,5
	80	47	35,5
	95	30	35,0

Verlauf der Koerzitivkraft im System Ni–Sn untersucht, wobei ebenfalls von etwa 20 % Sn an ein Anstieg der Koerzitivkraft gefunden wurde, der mit dem Auftreten der Mischungslücke zusammenfällt.

Das Ansteigen der Koerzitivkraft in heterogenen Gemengen unabhängig von dem Härteverlauf ist somit sichergestellt und gleichzeitig erwiesen, daß der früher an anderen Systemen beobachtete Parallelismus nur ein zufälliger ist.

C. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung können in zwei Regeln zusammengefaßt werden, die sich den Härteregeln gegenüberstellen lassen.

a) Bei der festen Lösung eines Metalls, die meist mit einer starken Erhöhung der Härte verbunden ist, tritt keine wesentliche Änderung der Koerzitivkraft gegenüber dem reinen Metall auf.

b) In heterogenen Gemengen, in denen die chemische Zusammensetzung der einzelnen Komponenten sich nicht mehr ändert, die Härte daher als Mittel zwischen den Werten der Einzelkristallite ein Additivitätsgesetz befolgt, tritt unabhängig von dem Härteverlauf eine Koerzitivkrafterhöhung ein.

Während somit für die Vorgänge der Verfestigung und Stahlhärtung ein Parallelismus zwischen der Koerzitivkraft und der mechanischen Härte sicher erwiesen ist (siehe Einleitung), besteht für die Härteänderung durch Legierung (abgesehen von Komplikationen durch das Auftreten von Umwandlungen, Ausscheiden von Segregaten) keinerlei Verknüpfung mit der Koerzitivkraft.

Aus dieser Gegenüberstellung ist zunächst für die Härte zu schließen, daß die durch den Vorgang der Legierung und der Verfestigung bedingten Härteänderungen in ihrer Gesamtheit nicht so wesensgleich sein können, daß beide ursächlich auf Verbiegungen und Verkrümmungen der Gleitebenen zurückgeführt werden könnten.

Für die Koerzitivkraft bleibt zu erklären, woher der merkwürdige Anstieg in den heterogenen Gemengen herrührt, und ferner, wie die Beeinflussung in den Fällen vor sich geht, in denen sicher ein Parallelismus mit der Härte vorliegt (Stahlhärtung und Verfestigung). Die Prüfung dieser Frage hängt aufs engste mit dem ganz allgemeinen Problem zusammen, welches überhaupt die Ursache der verschiedenen Größe der Koerzitivkraft in den einzelnen Materialien ist. Aus der näheren Betrachtung der Koerzitivkrafterhöhung in heterogenen Gemengen und aus

einigen anderen Hinweisen, die im zweiten Teil der Arbeit besprochen werden sollen, glauben die Verfasser den Schluß ziehen zu sollen, daß die Koerzitivkraft überhaupt bei allen Vorgängen nur mittelbar bedingt, und zwar durch begleitende innere Spannungen hervorgerufen ist.

In Anwendung dieser Auffassung möge die Koerzitivkraft im System Eisenkupfer diskutiert werden.

Die Zusammensetzung und auch die Härte des ferromagnetischen Bestandteils ändert sich im heterogenen Gemenge nicht mehr, sondern nur noch seine Menge entsprechend der zunehmenden Einbettung von unmagnetischen Cu-Partikeln. Die Koerzitivkrafterhöhung von etwa 1 auf 20 Gauß kann daher nicht dem Material an sich, sondern nur einem im Gefüge liegenden Zwangszustand zugeschrieben werden. Die Ursache eines solchen ist in jedem heterogenen Gemenge wohl nur in dem ungleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Bestandteile zu suchen, welche zwar spannungsfrei miteinander erstarren, bei weiterer Abkühlung sich jedoch entsprechend ihrer immer größer werdenden Längendifferenz stark gegenseitig auf Spannung beanspruchen. Diese Schrumpfungsspannungen werden beim Erwärmen jedesmal kleiner werden, beim Abkühlen aber immer wieder auftreten müssen, so daß sie praktisch auch durch noch so langes Glühen nicht zu beseitigen sind. Die Einwirkung auf die Koerzitivkraft wäre nun auf zweierlei Weise denkbar.

Annahme a). Bei der Abkühlung der Legierung überschreiten die Schrumpfungsspannungen an einzelnen Stellen die Elastizitätsgrenze, führen zu einer plastischen Verformung und Verfestigung des Materials und erhöhen indirekt die Koerzitivkraft. Eine analoge Erklärung wird bekanntlich auch für die an eutektischen Legierungen beobachtete Härte herangezogen*. Statt des linearen Verlaufs ergibt sich hier nämlich bei raschem Abschrecken eine wesentlich höhere Härte und eine Kurve mit einer ausgesprochenen Spitze am eutektischen Punkte**. Diese zusätzliche Härte kann durch ein längeres Glühen bei erhöhten Temperaturen wieder beseitigt werden. — Wenn auch anzunehmen ist, daß eine Koerzitivkrafterhöhung durch eine zusätzliche Verfestigung bei der Abkühlung für manche Legierungen eine Rolle spielt, scheint diese Erklärung für den vorliegenden Fall doch nicht in Frage zu kommen. Denn:

---

* G. Sachs, l. c.

** N. Kurnakow und A. N. Achasarow, ZS. f. anorg. Chem. **125**, 185, 1922.

1. Die Härtekurve zeigt beim Fe–Cu im heterogenen Gemenge einen Abfall und somit müßte die eine Verformung notwendig begleitende Härteerhöhung hier zufällig so klein sein, daß sie sich der Messung entzogen hätte. Umgekehrt ist es jedoch beim Eisen nur unter den allerstärksten Verformungsgraden (bei denen sicher eine beträchtliche Härteerhöhung eintritt) möglich, Koerzitivkraftsteigerungen um 20 Gauß zu erzielen.

2. Auch durch noch so langes Glühen — in späteren Versuchsreihen* wurden die Proben viele Stunden bei 800 bis 1000° geglüht — konnte weder die Koerzitivkraft noch die Härte nennenswert verkleinert werden; auch erwiesen sich die Resultate bis zu den Temperaturen, bei denen die Löslichkeitsänderung einsetzt, unabhängig von der Art und Schnelligkeit des Abkühlens.

Annahme b). Die Koerzitivkrafterhöhung kommt wesentlich unter einer elastischen Beanspruchung zustande. Da diesem Falle eine prinzipielle Wichtigkeit zukommt, so möge er noch etwas ausführlicher diskutiert werden. Das System Fe–Cu bietet dabei den Vorteil, daß sich die Art und Richtung der Schrumpfungsspannungen noch einigermaßen übersehen lassen. Die zuerst erstarrenden Fe-Partikeln werden den Cu-reichen Bestandteil an die Korngrenzen schieben, bis sich hier eine zusammenhängende Cu-Haut gebildet hat, die den eisenreichen Kern einhüllt (siehe Fig. 4). Solange der Fe-Gehalt überwiegt, wird man daher wegen der gegenüber dem Kern stärkeren Zusammenziehung der Cu-Haut annehmen können, daß das Ferromagnetikum unter einem allseitigen Druck steht.

1. Die Möglichkeit, beim Eisen durch einen allseitigen Druck die Koerzitivkraft zu vergrößern, kann als erwiesen gelten, obwohl bei den in der Literatur vorliegenden Messungen ihre Werte nicht unmittelbar experimentell bestimmt sind. Man weiß jedoch, daß in einem Stabe, der einem hydrostatischen Druck ausgesetzt ist, die Magnetisierung für kleine Felder insbesondere in der Nähe des Permeabilitätsmaximums abnimmt und dieses pflegt gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Koerzitivkraft zu sein. Die beobachtete Abnahme ist dem Drucke streng proportional, ihr zahlenmäßiger Wert hängt sehr von der Zusammensetzung des Materials ab. An reinem Eisen fand C. S. Yeh** für das Feld 1,0 Gauß

---

* Auf die beim Abschrecken von verschiedenen Temperaturen fixierten Resultate, die den hier gesagten Anschauungen entsprechen — mit der Zunahme der Löslichkeit des Cu im Fe bei steigender Temperatur jeweils Steigerung der Härte und Abnahme der Koerzitivkraft —, ist an anderer Stelle eingegangen worden. (Erscheint in der ZS. f. anorg. Chem. **178**, 319, 1929.)

** C. S. Yeh, Proc. Amer. Acad. **60**, 503, 1924/25.

bis zu dem höchst erreichten Druck 7500 kg/cm² eine Abnahme der Magnetisierung um 41% gegenüber dem Ausgangswert. Eine Überschlagsrechnung der im Falle Fe–Cu auftretenden Schrumpfungsspannungen, die wir dem freundlichen Hinweis unseres Kollegen, Herrn Dr.-Ing. Kluge, verdanken, führt auch der Größenordnung nach zu ähnlichen Drucken: Stellt man für das Volumenelement der ein kugelförmiges Eisenstück umgebenden Kupferhaut die Dehnungsspannungsgleichungen auf und nimmt der Einfachheit halber die Haut nur dünn, den Spannungszustand zweidimensional an, so ergibt die Schlußformel für den allseitigen Druck, dem eine Eisenkugel vom Radius r durch die darübergespannte Haut der Dicke δ ausgesetzt ist,

$$p = \frac{2\,\delta\,E(\beta_1 - \beta_2)\,(t - t_0)\,m}{3\,.\,r\,(m-1)},$$

wobei E den Elastizitätsmodul, β_1 bzw. β_2 die kubischen Ausdehnungskoeffizienten, t bzw. t_0 die Anfangs- bzw. Endtemperatur der Abkühlung und m den reziproken Wert der Poissonschen Konstante bedeutet. Werden als ein Beispiel für eine Legierung mit etwa 20% Cu angenäherte Werte (die für r und δ dem Schliffbild aus Fig. 4 entnommen sind) eingesetzt:

$$\begin{aligned} \delta &\backsim 2\,.\,10^{-3}\,\text{mm}, \\ r &\backsim 2\,.\,10^{-2}\,\text{mm}, \\ \beta_1 - \beta_2 &\backsim 1{,}5\,.\,10^{-5}, \\ t - t_0 &\backsim 1000, \\ E &\backsim 10\,000\,\text{kg/mm}^2, \\ m &\backsim 3, \end{aligned}$$

so ergibt sich $p = 1500\,\text{kg/cm}^2$. Mit zunehmender Dicke der Haut muß der Druck und damit die Koerzitivkraft zunehmen, was ebenfalls für einen weiten Bereich mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

2. Ein qualitativer Beweis für die Existenz und Wirkung einer elastischen Beanspruchung wurde durch das folgende Experiment erbracht. Ein 3,5 mm-Stab aus Elektrolyteisen mit der Koerzitivkraft 0,33 Gauß wurde in einen Fingertiegel voll flüssigen Kupfers getaucht und der Tiegel nunmehr abgekühlt. Das Kupfer erstarrte als ein konzentrischer Block vom Durchmesser 18 mm um den Eisenstab herum und mußte auf ihn einen Schrumpfungsdruck ausüben (der aber hier im Falle des zylindrischen Stabes kleiner ist als bei allseitiger Beanspruchung). Die

Koerzitivkraftmessung des eingeschlossenen Stabes ergab 1,1 Gauß, d. h. eine Erhöhung um das Dreifache des ursprünglichen Wertes. Nunmehr wurde der Kupferblock durch allmähliches Abdrehen und Abätzen in Salpetersäure vorsichtig entfernt, bis die Oberfläche des Eisenstabes wieder hervortrat. Die in einzelnen Stufen durchgeführten Koerzitivkraftbestimmungen ergaben wieder eine allmähliche Abnahme, der völlig freigelegte Stab wies eine Koerzitivkraft von 0,43 Gauß auf, was in Anbetracht der doch verhältnismäßig rohen Versuchsbedingungen als eine gute Übereinstimmung mit dem ursprünglichen Werte angesehen werden kann.

Als ein weiteres Teilergebnis scheint somit die Annahme als richtig hervorzugehen, daß die beobachtete Koerzitivkrafterhöhung im heterogenen Gemenge Fe–Cu eine Folge von makroskopischen, elastischen Spannungszuständen ist. Im folgenden zweiten Teil der Arbeit soll versucht werden, diese Gesichtspunkte auf alle anderen ferromagnetischen Materialien auszudehnen und zu verallgemeinern.

Die Durchführung der Arbeit wurde den Verfassern seitens der Herren Dr. Steinhaus von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und Dr. Wagner vom Institut für mechanische Technologie an der Technischen Hochschule Berlin durch Überlassung von Materialien und des Härtemessers, vor allem aber durch eingehende Besprechungen, in denen die wesentlichen Punkte ihre Klärung fanden, weitgehendst erleichtert. Die Verfasser möchten dafür auch an dieser Stelle ihren besten Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

1. Zur Klärung des Zusammenhangs zwischen der Koerzitivkraft und der mechanischen Härte, die vielfach (wie bei der Verfestigung und der Stahlhärtung) einen ausgesprochenen Parallelismus aufweisen, wird die Abhängigkeit der Koerzitivkraft vom Aufbau der Legierungen untersucht.

2. Es wird experimentell nachgewiesen, daß im Falle einer festen Lösung (Mischkristall), bei der mit der Änderung des Raumgitters die Härte, der spezifische elektrische Widerstand usw. eine Steigerung erfahren, sich die Koerzitivkraft gegenüber dem reinen Metall nur unwesentlich ändert.

3. Es wird experimentell nachgewiesen, daß in heterogenen Gemengen, in denen die Härte, der spezifische elektrische Widerstand usw. ein Additivitätsgesetz befolgen, die Koerzitivkraft bei gleichbleibender

Zusammensetzung des Ferromagnetikums unabhängig von dem Härteverlauf eine beträchtliche Steigerung aufweist.

4. Es ist somit gezeigt, daß kein direkter Zusammenhang zwischen der Koerzitivkraft und der Legierungshärte besteht. Es erscheint der Schluß berechtigt, daß auch bei allen anderen Härtungsvorgängen die Einwirkung auf die Koerzitivkraft nur eine indirekte ist.

5. Als Ursache der Koerzitivkraft von heterogenen Gemengen wird die Beanspruchung des magnetischen Materials durch dauernde Eigenspannungen (Schrumpfungsspannungen), die aus den verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Bestandteile resultieren, angesehen.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Über die Dehnung von Cadmiumkristallen.

Von **W. Boas** und **E. Schmid** in Berlin-Dahlem.

Mit 26 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1929.)

Diskussion der Verfestigung von Metallkristallen auf Grund kritischer Grenzspannungen. Dehnungsversuche an Cd-Kristallen zeigen einen sehr erheblichen Einfluß der Kristallisationsgeschwindigkeit auf die Schubfestigkeit der Basistranslationsfläche. Erniedrigung der kritischen Schubspannung durch Temperung gesunder Ausgangskristalle. Kraftverlauf bei Translation und mechanischer Zwillingsbildung. Schema der Gitterbewegungen bei der Dehnung von Cd-(Zn-)Kristallen. Fließgefahr-, Dehnungs- und Höchstlastkörper.

Die Mechanismen der plastischen Deformation von Metallkristallen sind durch eine große Zahl von Arbeiten in den letzten Jahren sichergestellt worden. Stets haben sich auch hier, wo die Deformation bisweilen außerordentlich hohe Beträge erreicht, die beiden in der Kristallographie seit über 50 Jahren bekannten Deformationsvorgänge, Translation und mechanische Zwillingsbildung als wirksam erwiesen. Die Spaltung nach ebenen Kristallflächen tritt zu diesen beiden, den Zusammenhang des Versuchskörpers wahrenden Deformationsarten bei einigen Metallkristallen als ein weiterer Vorgang bei überelastischer Beanspruchung*.

In quantitativer Hinsicht hat sich ergeben, daß der Eintritt der plastischen Deformation der Kristalle, wenigstens soweit er Spaltung und Translation betrifft, durch kritische Grenzspannungen beschreibbar ist. Im Falle des spröden Zerreißens nach glatten Flächen erwies sich die Erreichung einer für die Reißfläche charakteristischen Normalspannung als maßgebend für den Bruch**. Das Einsetzen deutlicher Translation ist an das Auftreten einer bestimmten charakteristischen Schubspannung

---

* Für neuere, zusammenfassende Darstellungen vgl. z. B. M. Polanyi, Die Naturwissensch. **16**, 285, 1928; C. H. Mathewson, Ann. Lecture, A. I. M. M. New York 1928; E. Schmid, Metallwirtsch. **7**, 1011, 1928. Noch nicht völlig geklärt scheinen die Verhältnisse bei raumzentrierten Metall- und Legierungskristallen. G. J. Taylor und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. **112**, 337, 1926; G. J. Taylor, ebenda **118**, 1, 1928; H. Gough, ebenda **118**, 498, 1928.

** E. Schmid, Proc. int. Congr. appl. Mech. Delft 1924, S. 342; M. Georgieff und E. Schmid, ZS. f. Phys. **36**, 759, 1926; G. Wassermann und E. Schmid, ebenda **46**, 653, 1928.

in Translationsfläche und -richtung gebunden*. Die Bedingung für das Auftreten mechanischer Zwillingsbildung ist zurzeit noch unbekannt.

Die für die Plastizität der Kristalle wesentlichen Grenzspannungen erwiesen sich nun aber keineswegs als konstante, von der Vorgeschichte des Kristalls (Deformationszustand) unabhängige Größen. Sie werden vielmehr durch die plastische Deformation in weitestgehendem Maße Veränderungen unterworfen, die sich in der Regel als erhebliche Anstiege äußern und durch den technischen Ausdruck „Verfestigung" umfaßt werden**. Als wesentlich sei hervorgehoben, daß sich auch hierbei kristallographische Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen***.

Ebenso wie die experimentell beobachteten niedrigen Werte für die kritischen Grenzspannungen eine befriedigende gittertheoretische Erklärung heute noch nicht gefunden haben, sind auch die Änderungen dieser Größen quantitativ vorläufig noch nicht deutbar. Für eine einfache Beschreibung der Beobachtungen haben sie sich jedoch als so wertvoll erwiesen, daß wir von ihrem Standpunkt aus die sehr komplizierte Erscheinung der Kristallverfestigung zunächst kurz analysieren wollen.

A. Bedeutung der Translation.

Betrachten wir zunächst den Einfluß der Translation auf kritische Normalspannung (N_k) von Spaltflächen, kritische Schubspannung (S_k) von Translationssystemen und auf die Bedingung für das Einsetzen von mechanischer Zwillingsbildung. Zu unterscheiden ist dabei noch, ob die untersuchte Reiß- bzw. Translations- oder Zwillingsebene mit der wirkenden Translationsfläche (T) identisch ist oder nicht.

1. Reißfläche identisch mit T. Zn-Kristalle zeigten bei $-185°$C keinen Anstieg von N_k der Basis (Dehnungen bis 130%)****. Wechsel-

---

* E. Schmid, l. c.; P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197, 1925; M. Georgieff und E. Schmid, l. c.; E. Schmid, ZS. f. Phys. **40**, 54, 1926; R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **49**, 480, 1928; M. Masima und G. Sachs, ebenda **50**, 161, 1928.

** Hierbei unterscheidet man nach M. Polanyi zweckmäßig zwischen der die Zerreißfestigkeit (Normalspannung) treffenden „Reißverfestigung" und der „Schubverfestigung", die in einer Erhöhung der Schubfestigkeit des Translationssystems besteht. (ZS. f. techn. Phys. **5**, 580, 1924.)

*** P. Rosbaud und E. Schmid, l. c.; R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116, 1927; E. Schmid, ebenda **40**, 54, 1926; C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. **115**, 133, 1927; R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **49**, 480, 1928; M. Masima und G. Sachs, l. c.

**** E. Schmid, Delfter Vortrag.

beanspruchung (Torsion) bei Zimmertemperatur führt hingegen zu Reißverfestigung auf das Zwei- bis Dreifache*. Weitere Versuche liegen nicht vor. Von den reinen Metallen dürfte Bi ein geeignetes Versuchsmaterial darstellen.

2. Reißfläche verschieden von T. N_k der Prismenfläche I. Art von Zn-Kristallen steigt durch Basistranslation bis auf das Vierfache**. Bi-Kristalle würden auch hier weiteres Material liefern.

3. Translationsfläche identisch mit T. Der Anstieg von S_k erfolgt stetig mit zunehmender Translation. Für Zn, Al, Al-Cu-Mischkristalle, α-Messing und durch die vorliegenden Versuche auch für Cd ist der als Verfestigungskurve bezeichnete Zusammenhang zwischen S_k und der kristallographischen Abgleitung (a) bekannt***. Auch Wechselbeanspruchung (Al, Zn) bedingt zum mindesten anfänglich erhebliche Schubverfestigung****. Im weiteren Verlauf tritt dann bei Zn allerdings ein für die Ermüdung des Kristalls wesentliches Absinken der Schubfestigkeit des Translationssystems ein (Fig. 1).

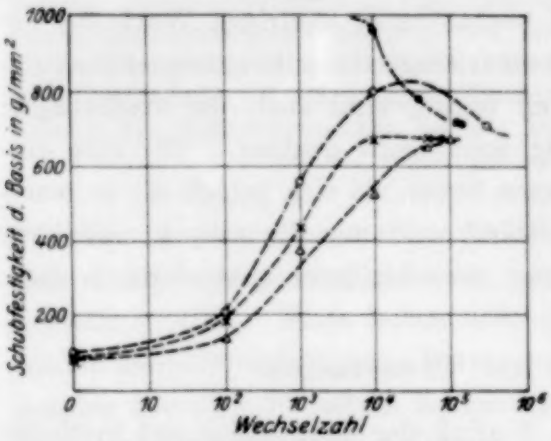


Fig. 1. Ermüdung von Zinkkristallen bei Wechseltorsion.
Verdrillungsbereich 15°: — — — —
" 20°: —·—·—·—

4. Translationsfläche verschieden von T. An Al-, Cu-, Ag- und Au-Kristallen erfolgt die Verfestigung einer latenten (111)-Fläche nahezu in gleichem Maße wie die der wirksamen. Der Unterschied liegt im Sinne einer stärkeren Verfestigung der latenten†. Bei Sn-Kristallen zeigt sich ein latentes Translationssystem erheblich stärker verfestigt als das kristallographisch gleichwertige wirksame††. Deutlich stärkere Ver-

---

* E. Schmid, ZS. f. Metallkde. **20**, 69, 1928.

** E. Schmid, Delfter Vortrag und ZS. f. Phys. **32**, 918, 1925.

*** Siehe Anm. ***, S. 17.

**** H. J. Gough, D. Hanson und S. J. Wright, Aeron. Res. Com. R. A. M. Nr. 1025, 1926; Phil. Trans. Roy. Soc. **226**, 1, 1926; Journ. Inst. Met. **36**, 173, 1926; E. Schmid, ZS. f. Metallkde., l. c.

† G. J. Taylor u. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. **102**, 643, 1923; **108**, 28, 1925; C. F. Elam, ebenda **112**, 289, 1926.

†† M. Polanyi, ZS. f. Krist. **61**, 49, 1925; E. Schmid, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **5**, 129, 1925; ZS. f. Phys. **40**, 54, 1926.

festigung des latenten Systems wird auch bei Messing- und Aluminiumbronzekristallen beobachtet*.

5. Zwillingsebene K_1 identisch mit T. Beobachtungen liegen nicht vor. Material können nur Kristalle, bei denen T keine Symmetrieebene ist, liefern.

6. K_1 verschieden von T. Mit zunehmender Abgleitung (a) erhebliche Erschwerung der mechanischen Zwillingsbildung. (Zn ** und die vorliegenden Versuche an Cd.)

In der Regel bewirkt somit die Translation eine mechanische Verfestigung des Kristalls.

B. Bedeutung der mechanischen Zwillingsbildung.

Völlig analog hätten wir nun die Bedeutung der mechanischen Zwillingsbildung zu diskutieren. Experimentelle Beobachtungen liegen hier zurzeit nur in geringstem Ausmaß vor. So wissen wir heute für Metallkristalle noch gar nichts über den Einfluß der mechanischen Zwillingsbildung auf N_k von Reißflächen; entsprechende Versuche dürften am Zn und Bi (Sb) durchführbar sein.

Über den Einfluß der mechanischen Zwillingsbildung auf S_k von Translationsflächen geben Versuche an Zn *** und vor allem die vorliegenden an Cd-Kristallen Anhaltspunkte. S_k steigt dabei unstetig und sehr erheblich an. Dieser Anstieg scheint weiterhin eine Funktion der vorangegangenen Translation zu sein, derart, daß mit zunehmender Translation (also steigender primärer Verfestigung) die weitere durch Zwillingsbildung bedingte Verfestigung abnimmt.

Über den Einfluß der mechanischen Zwillingsbildung auf weitere Zwillingsbildung, also über die Frage, ob ein Deformationszwilling oder der Ausgangskristall fester gegen mechanische Zwillingsbildung ist, liegen heute noch kaum Anhaltspunkte vor. Hier dürfte vor allem maßgebend sein, ob die durch nochmalige Zwillingsbildung erzielbare plastische Deformation dem Sinne der angelegten Spannung gleich- oder entgegengerichtet ist. Ferner hat man hier zu unterscheiden zwischen Rückbildung eines Deformationszwillings und Ausbildung eines sekundären — vom Ursprungskristall verschiedenen — Zwillings. Nach der Angabe von Czochralski,

---

* C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. **115**, 148, 1927; **116**, 694, 1927; M. Masima und G. Sachs, l. c.

** E. Schmid u. G. Wassermann, ZS. f. Phys. **48**, 370, 1928. Im folgenden als l. c. bezeichnet.

*** E. Schmid und G. Wassermann, l. c.

daß es durch Rückbiegung von Zn-Blechen gelingt, vorher erzeugte Deformationszwillinge zum Verschwinden zu bringen, dürfte die Rückbildung in diesem Falle leichter vor sich gegangen sein als die weitere Verzwilligung des Mutterkristalls*.

Jedenfalls haben, auch bezüglich der mechanischen Zwillingsbildung, alle quantitativen bisherigen Versuche erwiesen, daß dieser Deformationsvorgang mit einer Kristallverfestigung verknüpft ist.

Die Tatsache, daß diese Verfestigung mit zunehmender primärer Verfestigung durch vorangegangene Translation abnimmt, steht in auffälliger Parallele zu anderen Beobachtungen der Überlagerung zweier Verfestigungen, die durch verschiedene Ursachen entstanden sind. So zeigen Zn-Cd-Mischkristalle (die Löslichkeit für Cd reicht hier nur bis 1%), für die die Ausgangsschubfestigkeit mit zunehmendem Cd-Gehalt erheblich ansteigt, ein starkes Absinken der durch gleiche Translation bewirkten Schubverfestigung**. Dasselbe Verhalten zeigen durch Wechselbeanspruchung primär verfestigte Zn-Kristalle***. Das durch ein zweites Translationssystem abgelöste, primäre Translationssystem von α-Messingkristallen zeigt bei erneuter Betätigung nach der mit starker Verfestigung verbundenen Ruhezeit nur mehr sehr geringen Anstieg der Schubfestigkeit mit zunehmender Abgleitung. (Häufig wird sogar eine wenn auch schwache Schubentfestigung beobachtet****) Schließlich ist als hierher gehörig noch hervorzuheben, wofür bereits Beispiele an Zn vorliegen† und an Cd-Kristallen in dieser Arbeit erbracht werden, daß die Translation im (unstetig erheblich weiter verfestigten) Deformationszwilling unter konstanter oder nur wenig steigender Schubspannung vor sich geht. Die Begrenzung der Verfestigungsfähigkeit eines Kristalls tritt in allen diesen Fällen überaus deutlich in Erscheinung.

I. Beginn der Translation von Cadmiumkristallen.

Ausgangsmaterial für die Herstellung unserer Cadmiumkristalle bildete stets Cd-„Kahlbaum". Die Kristalle wurden nach dem Czochralskischen Ziehverfahren gewonnen; die Kühlung erfolgte mit CO_2. Die Ziehgeschwindigkeit mußte zu sehr kleinen Werten herabgemindert

* J. Czochralski, Moderne Metallkde. Berlin, Springer, 1924.
** P. Rosbaud und E. Schmid, l. c.
*** E. Schmid, ZS. f. Metallkde., l. c.
**** C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. **115**, 148, 1927; M. Masima u. G. Sachs, l. c.
† E. Schmid und G. Wassermann, l. c.

werden, um Kristalle mit annähernd quer zur Drahtachse liegender Basisfläche zu erhalten. Mit einer Geschwindigkeit von 20 cm/Std. wurden Kristalle nur bis zu Neigungswinkeln (χ_0) der Basis zur Längsrichtung von etwa 45° erhalten; Verlangsamung des Ziehens bis auf 5 cm/Std.

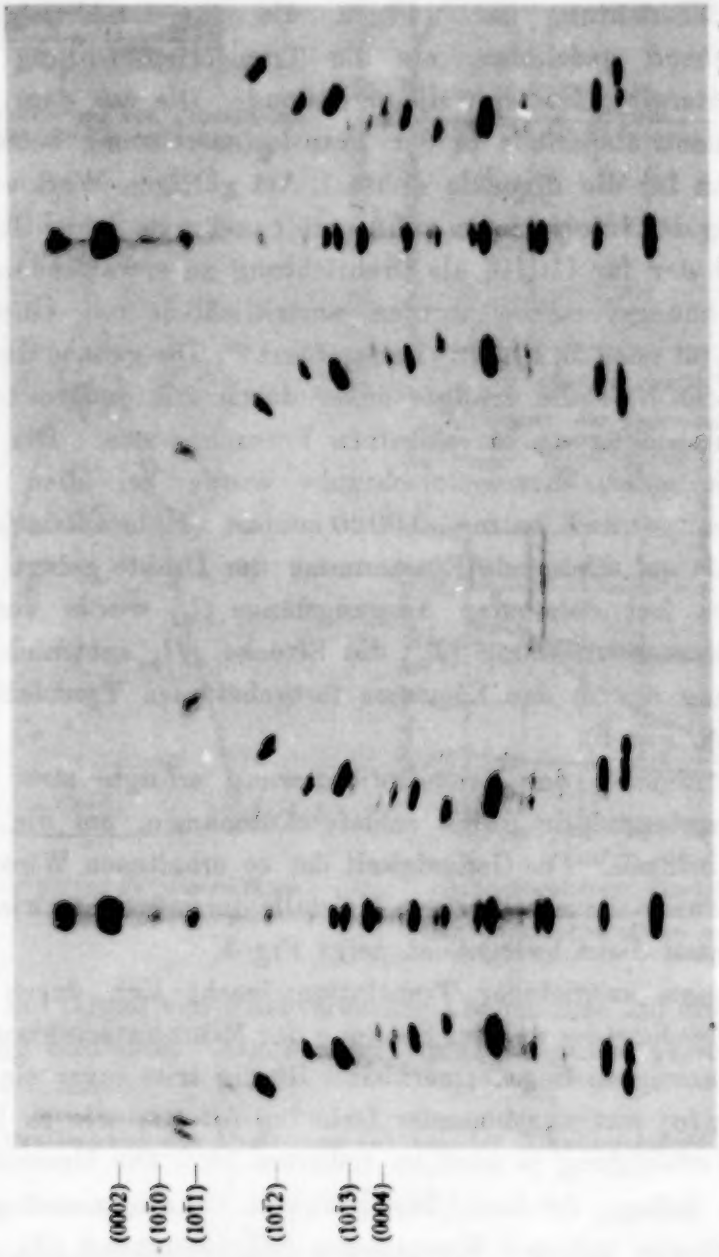


Fig. 2. Drehkristallaufnahme eines Cadmiumkristalls um die Translationsrichtung. Film parallel Strahl. Kupferstrahlung

lieferte Kristalle mit χ_0-Winkeln bis 79° und erst weitere Erniedrigung der Geschwindigkeit auf 1,5 cm/Std. führte bis zur Querlage der Basis. Die angegebenen Werte geben somit auch einen Anhalt für die Orientierungsabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit des Cadmiums.

Auf eine weitere Bedeutung der Ziehgeschwindigkeit haben wir weiter unten noch einzugehen. Der Querschnitt der Drähte war mehr oder minder kreisförmig; sein Durchmesser lag zwischen 0,5 und 1 mm.

Die Translationselemente des Cadmiums sind dieselben wie die des Zinks. Die Basis stellt die Translationsfläche, die digonale Achse I. Art die Translationsrichtung dar. Fig. 2, die eine Drehkristallaufnahme eines weitgehend gedehnten, um die Translationsrichtung gedrehten Kristalls wiedergibt, bestätigt diesen Befund. Die aus dem Diagramm berechnete Identitätsperiode in der Translationsrichtung beträgt 3,05 Å gegenüber dem für die digonale Achse I. Art gültigen Wert von 2,98 Å. Die Verteilung der Interferenzen auf Äquator und erste Schichtlinie stimmt lückenlos mit der für $[10\bar{1}0]$ als Drehrichtung zu erwartenden überein*.

Die Dehnungsversuche wurden ausschließlich mit einem Fadendehnungsapparat nach M. Polanyi ausgeführt**. Die genaue Querschnittsbestimmung der Kristalle erfolgte außer durch mikrometrische Messung auch noch durch Wägung der einzelnen Versuchsstücke. Die Senkungsgeschwindigkeit der Mikrometerschraube wurde bei allen Versuchen konstant gehalten und betrug 0,0020 mm/sec (Motorantrieb). Größte Sorgfalt wurde auf schonende Einspannung der Drähte gelegt. Zur Bestimmung der frei dehnbaren Ausgangslänge (l_0) wurde von der gemessenen Klemmenentfernung (L_0) die Strecke Δl_0 subtrahiert, welche der Blockierung der in den Klemmen festgehaltenen Translationsebenen entspricht (vgl. Fig. 3).

Die Bestimmung der Kristallorientierung erfolgte stets röntgenographisch, gegebenenfalls durch schiefe Aufnahmen, um die Basis zur Reflexion zu bringen. Die Genauigkeit der so erhaltenen Winkel beträgt $\pm 45'$. Daß durch die untersuchten Kristalle der mögliche Orientierungsbereich genügend dicht bedeckt ist, zeigt Fig. 4.

Der Beginn ausgiebiger Translation macht sich durch eine unvermittelte Abnahme des mit der Senkung der Mikrometerschraube einhergehenden Spannungsanstiegs bemerkbar. Häufig tritt sogar ein Absinken der Spannung (σ) mit zunehmender Dehnung (d) ein, wie es bei Fehlen erheblicher Verfestigung ja auch zu erwarten ist. Die Umrechnung der so erhaltenen Anfänge der Lastdehnungskurven auf die kristallographische Verfestigungskurve mit den Koordinaten Schubspannung (S) im Translationssystem und Abgleitung (a) zeigt indessen, daß bisweilen sogar die

* Auf den einzigen Fall, in dem sich andere Translationselemente betätigt haben, wird später hingewiesen.

** M. Polanyi, ZS. f. techn. Phys. **6**, 121, 1925.

Schubspannung nach Beginn der Translation zunächst eine Abnahme aufweist (vgl. Fig. 5)*.

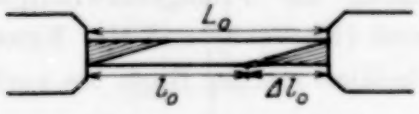


Fig. 3. Blockierung von Kristallteilen durch die Klemmbacken.

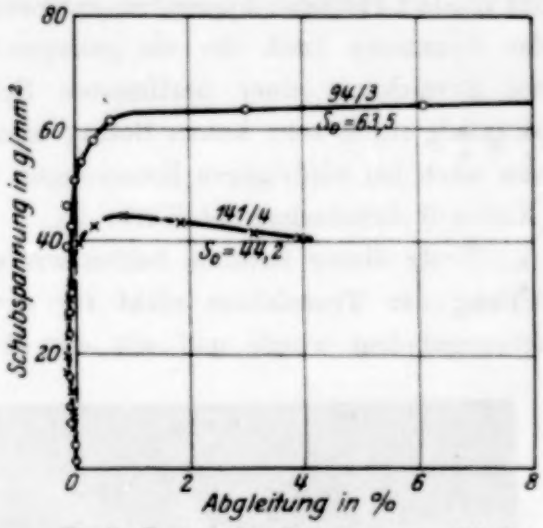


Fig. 5. Beginn der Dehnung von Cd-Kristallen mit sehr verschiedener Ausgangslage der Basis. (65,7° bei Kristall 141/4 und 11,2° bei Kristall 94/3)

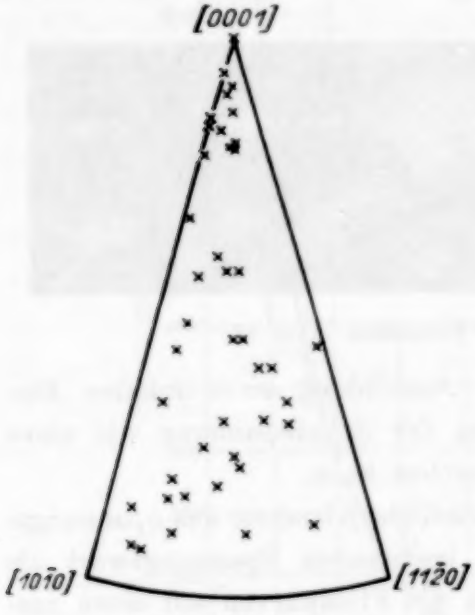


Fig. 4. Orientierung der untersuchten Cd-Kristalle.

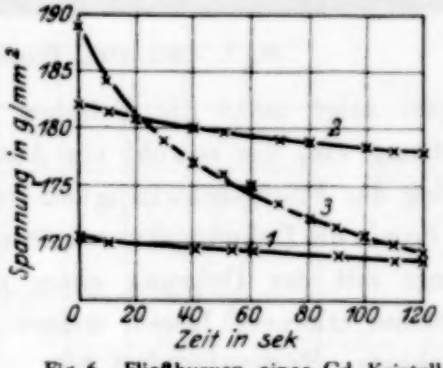


Fig. 6. Fließkurven eines Cd-Kristalls nach verschieden starker Beanspruchung. Eine Spannungsabnahme von 10 g/mm² entspricht hier einer Dehnung von 0,67 %.

Auch auf Grund von Fließversuchen könnte man auf eine anfängliche Entfestigung schließen. Fig. 6 zeigt einige an einem verschieden stark

---

* Die Bestimmung der Abgleitung (a) aus der Dehnung $\left(d = \frac{\text{Endlänge}}{\text{Anfangslänge}}\right)$ ist durch die Formel $a = \frac{1}{\sin \chi_0}\left(\sqrt{d^2 - \sin^2 \lambda_0} - \cos \lambda_0\right)$ gegeben. (χ_0 = Winkel zwischen Drahtachse und Translationsfläche, λ_0 = Winkel zwischen Drahtachse und Translationsrichtung.) Als Näherung für sehr kleine Dehnungen, bei denen die Änderung der Stellungswinkel der Translationselemente noch zu vernachlässigen ist, ergibt sich $a = \frac{d-1}{\sin \chi_0 \cos \lambda_0}$. Aus dem gleichen Grunde ist hier auch $S = \sigma \sin \chi_0 \cos \lambda_0$ zu setzen.

belasteten Cadmiumkristall erhaltene typische Fließkurven, die in Reihenfolge ihrer Aufnahme numeriert sind. Die Dehnung ist der Bauart des Polanyischen Apparates entsprechend dabei durch die Abnahme der Spannung (mit der sie gekoppelt ist) gegeben. Man sieht, wie bei Erreichung einer bestimmten Spannung die Fließgeschwindigkeit plötzlich einen sehr hohen Betrag annimmt (Kurve 3) und der Kristall nun auch bei niedrigeren Spannungen erheblich rascher fließt als vorher (Kurve 3 durchschneidet Kurve 2).

Trotz dieser Befunde halten wir eine Entfestigung des Kristalls im Anfang der Translation nicht für erwiesen. Wie ja schon mehrmals hervorgehoben wurde und wie dies Fig. 7 an einem charakteristischen

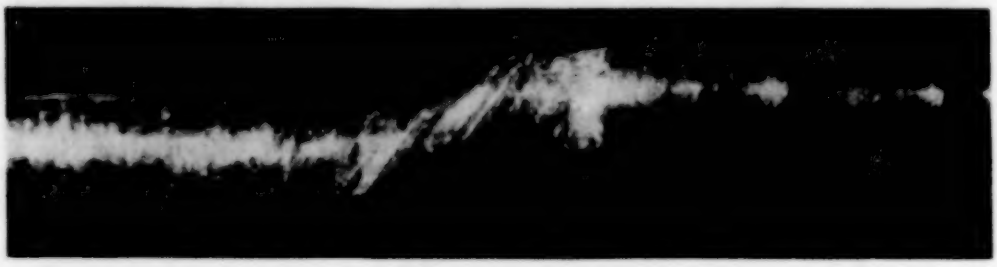


Fig. 7. Cd-Kristall. Beginn der Translation. $\Gamma = 12$.

Beispiel zeigt, setzt die Dehnung mit Ausbildung einer lokalen Einschnürung ein, die sowohl ein Absinken der Schubspannung wie einen Anstieg der Fließgeschwindigkeit vortäuschen kann.

Sowie die Dehnungskurven durch plötzliche Abnahme des Spannungsanstiegs mit der Dehnung einen ganz bestimmten Spannungswert als bedeutsam erkennen lassen, weisen auch die Fließkurven auf einen ausgezeichneten Spannungswert hin. Die Fortsetzung des in Fig. 6 dar-

Tabelle 1. Vergleich der aus Fließ- und Dehnungskurven ermittelten Streckgrenzen.

Kristall Nr.	Streckgrenze (g/mm²) aus	
	Fließkurve	Dehnungskurve *
62	158	136
61	189	178
54	155	159
125	106	115
	114	
144	87	99
	83	

* Die hier angegebenen Zahlen stellen das Mittel aus allen an demselben Kristall erhaltenen Einzelwerten dar.

gestellten Fließversuchs zeigt nämlich, daß es in der Regel nicht mehr gelingt, die Ausgangsspannung der Kurve 3 zu erreichen. Ihr Wert deckt sich, wie an mehreren Beispielen nachgewiesen wurde (vgl. Tabelle 1),

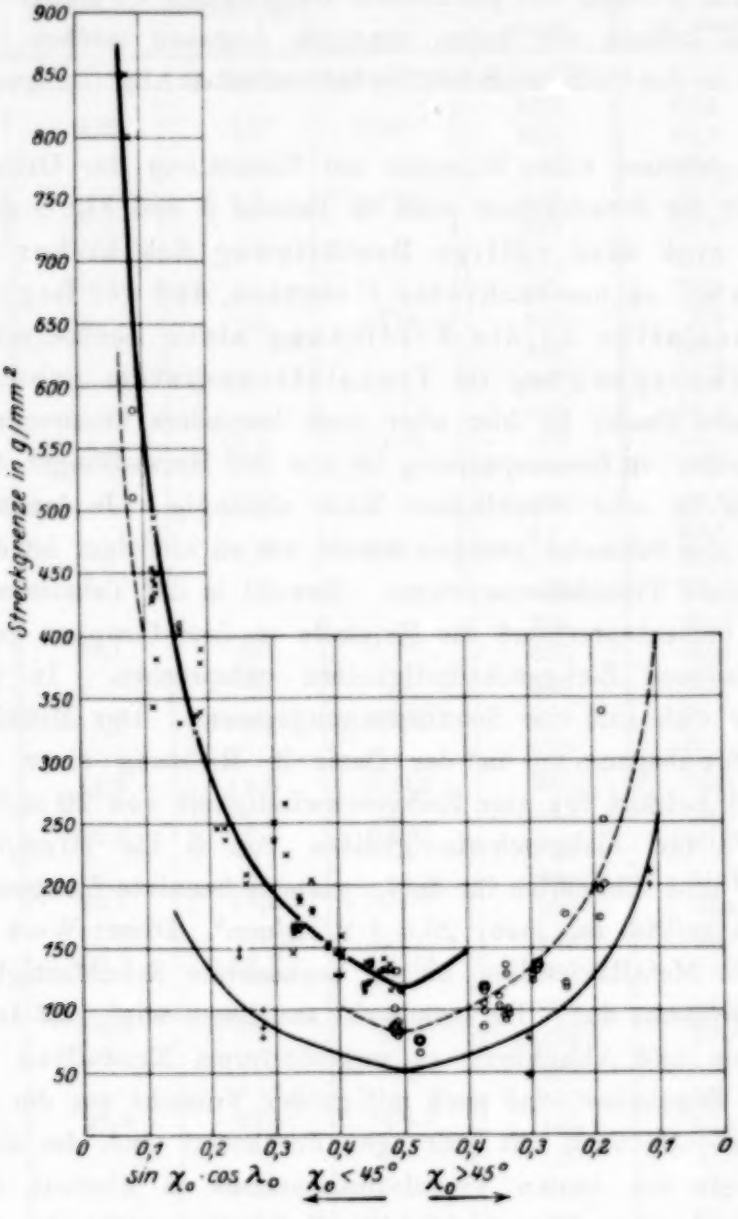


Fig. 8. Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze von Cd-Kristallen.
× Ziehgeschwindigkeit 20 cm/Std.
○ " 5 bis 10 cm/Std.
+ " 1,5 cm/Std.

mit der durch die Dehnungskurve nahegelegten Spannung, die wir — früheren Arbeiten entsprechend — als Streckgrenze des Kristalls bezeichnen. Ihre Bestimmung erfolgte im weiteren stets aus den Dehnungskurven, wobei als Abszisse jedoch statt der Dehnung die Abgleitung benutzt

wurde, die sich von ihr in dem betrachteten Gebiet nur durch den orientierungsabhängigen Proportionalitätsfaktor $\sin\chi_0 \cdot \cos\lambda_0$ unterscheidet. An allen so erhaltenen Kurven ließ sich die Streckgrenze klar erkennen.

Über das Ausmaß der plastischen Deformation vor Erreichung der Streckgrenze können wir keine bündigen Angaben machen. Die entsprechenden an den Cadmiumkristallen beobachteten Abgleitungen betrugen bis zu 4%.

Die Ergebnisse aller Versuche zur Ermittlung der Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze sind in Tabelle 2 und Fig. 8 dargestellt. Es ergibt sich eine völlige Bestätigung des bisher stets an Metallkristallen beobachteten Gesetzes, daß der Beginn deutlicher Translation an die Erreichung einer bestimmten konstanten Schubspannung im Translationssystem gebunden ist.

Auf einen Punkt ist hier aber noch besonders hinzuweisen. Der Wert der kritischen Grenzspannung ist von den Herstellungsbedingungen des Kristalls in sehr erheblichem Maße abhängig. Je langsamer der Kristall aus der Schmelze gezogen wurde, um so niedriger ist die Schubfestigkeit seines Translationssystems. Sowohl in der Tabelle wie in der Figur sind dementsprechend die Kristalle in drei Gruppen geteilt, die den verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten entsprechen. In jeder der Gruppen für sich gilt das Schubspannungsgesetz. Der Mittelwert der kritischen Schubspannung in der Basis in Richtung einer digonalen Achse I. Art beträgt für eine Ziehgeschwindigkeit von 20 cm/Std. 58,4 $\pm$ 0,9 g/mm², für Ziehgeschwindigkeiten von 5 bis 10 cm/Std. 39,7 $\pm$ 1,2 g/mm² und schließlich für die langsamste benutzte Ziehgeschwindigkeit von 1,5 cm/Std. nur mehr 25,5 $\pm$ 2,2 g/mm². Dieser Wert stellt die niedrigste an Metallkristallen bisher beobachtete Schubfestigkeit eines Translationssystems dar. Da man wohl annehmen wird, daß langsamere Kristallisation und Abkühlung zu ungestörterem Kristallbau führt, so zeigen diese Ergebnisse, daß auch mit großer Vorsicht aus der Schmelze erhaltene Kristalle noch mit Störungen durchsetzt sind, die sich in der Schubfestigkeit des besten Translationssystems in überaus deutlicher Weise bemerkbar machen (vgl. auch die weiter unten beschriebenen Temperversuche.)

Die schrägste Ausgangslage der Basis, bei der wir noch Translation beobachteten, war 4,6°. Liegt die Basis noch schräger im Kristall, so tritt bei Belastung ohne vorherige Translation mechanische Zwillingsbildung auf. Dasselbe tritt ein, wenn die Einspannlänge eines „schräg orientierten" Kristalls kürzer ist als die durch die Klemmen blockierte

Tabelle 2. Streckgrenze von Cd-Kristallen bei Zimmertemperatur.

Kristall Nr.	Winkel zwischen Zugrichtung und Basisfläche (χ_0)	Exzentrizität der Translationsrichtung ($\varkappa_0$) *	$\sin\chi_0 \cos\lambda_0$	Streckgrenze (σ_s) g/mm²	Schubspannung (S) in g/mm²	Normalspannung (N) Basisfläche
a) Ziehgeschwindigkeit 20 cm/Std.						
115	4,6°	4,5°	0,0794	850	67,5	5,47
				800	63,5	5,13
16	7	7,4	0,120	440	52,7	6,51
				435	52,1	6,45
				381	45,6	5,65
99	7	15,9	0,116	430	49,8	6,38
				452	52,5	6,70
				428	49,6	6,33
				342	39,7	5,08
				445	51,6	6,59
81	7,5	23,9	0,119	485	57,4	8,25
				450	53,2	7,66
				495	58,5	8,42
89	9	2,3	0,154	405	62,3	9,9
				410	63,1	10,0
				330	50,8	8,1
				400	61,5	9,8
95	10,7	6,1	0,181	335	60,6	11,6
				323	58,4	11,1
94	11,2	8,5	0,188	377	70,6	14,4
				389	73,0	14,8
				338	63,5	12,8
93	12,9	12,5	0,212	245	51,8	12,2
47	13,6	6,2	0,227	235	53,4	12,9
				245	55,6	13,5
92	16,1	14,3	0,258	200	51,6	15,5
				207	53,4	16,0
15	20,1	22,2	0,299	249	74,1	29,4
				235	70,0	27,8
14	21,2	19,1	0,319	264	84,2	34,4
				222	70,9	29,0
54	21,3	13,1	0,329	164	54,0	21,6
				167	54,9	22,0
				160	52,6	21,1
				145	47,7	19,1
101	23	3,8	0,359	177	63,5	27,0
				203	72,9	31,0
				180	64,6	27,5
61	23,5	22,8	0,337	187	63,0	29,7
				189	63,6	30,1
				168	56,5	26,7
				163	54,8	26,0

* Der Zusammenhang zwischen χ_0, $\varkappa_0$ und dem Winkel λ_0 zwischen Translationsrichtung und Zugrichtung ist durch die Gleichung $\cos\lambda_0 = \cos\chi_0 \cos\varkappa_0$ gegeben.

Kristall Nr.	Winkel zwischen Zugrichtung und Basisfläche (χ_0)	Exzentrizität der Translationsrichtung ($\varkappa_0$)	$\sin\chi_0 \cos\lambda_0$	Streckgrenze (σ_s) g/mm²	Schubspannung (S) in g/mm² Basisfläche	Normalspannung (N) in g/mm² Basisfläche
62	28,8°	21,4°	0,394	127	50,0	29,5
				145	57,0	33,6
52	29	18,9	0,402	144	57,8	33,9
				128	51,4	30,0
				145	58,2	34,1
				143	57,4	33,6
				159	63,8	37,4
39	30,8	4,4	0,439	112	49,1	29,4
				118	51,7	31,0
				120	52,6	31,5
63	30,8	29,5	0,382	150	57,2	39,4
				152	58,1	39,9
127	33,8	14,6	0,447	135	60,3	41,6
				137	61,2	42,4
				138	61,6	42,6
				123	54,9	38,0
131	33,8	16,7	0,443	120	53,1	37,1
				137	60,6	42,4
102	35,2	5,5	0,468	130	60,9	43,2
				130	60,9	43,2
				130	60,9	43,2
				140	65,5	46,5
125	43,3	6,2	0,496	115	57,0	54,0
				115	57,0	54,0
126	44,8	16,3	0,479	115	55,1	57,0
				130	62,3	64,5
				135	64,7	67,0

Mittelwert $\bar{S} + 58{,}4 \pm 0{,}90$ g/mm².

b) Ziehgeschwindigkeit 5 bis 10 cm/Std.

153	4,9	3,25	0,085	580	49,3	4,24
				509	43,3	3,70
144	44,8	13,3	0,486	130	63,2	64,5
				100	48,6	49,6
				84	40,8	41,7
				84	40,8	41,7
142	47,3	10,3	0,489	78	38,1	42,3
				88	43,0	47,5
				83	40,6	44,7
				83	40,6	44,7
143	53,5	0,5	0,477	65	31,0	42,0
				74	35,3	47,9
				75	35,8	48,5

Kristall Nr.	Winkel zwischen Zugrichtung und Basisfläche (χ_0)	Exzentrizität der Translationsrichtung ($\varkappa_0$)	$\sin\chi_0\cos\lambda_0$	Streckgrenze (σ_s) g/mm²	Schubspannung (S) in g/mm² Basisfläche	Normalspannung (N) in g/mm² Basisfläche
141	65,7°	0°	0,375	115	43,1	96
				85	31,9	71
				98	36,6	81
				118	44,2	98
				117	43,9	97
				104	39,0	86
150	67,7	16,0	0,336	96	32,2	82
				100	33,6	85
145	68	12,6	0,339	91	30,8	78
				135	45,8	116
				128	43,4	110
				93	31,6	80
148	68,6	15,6	0,351	102	35,8	88
				110	38,6	95
152	71,8	0	0,297	124	36,8	112
				127	37,7	115
147	72,4	0	0,289	135	39,1	122
				135	39,1	122
				131	37,9	119
155	74,8	14,6	0,245	175	42,8	163
				120	29,4	112
				118	28,9	110
154	78,5	9,6	0,192	195	37,4	187
				173	33,2	166
151	79,0	10,2	0,184	251	46,2	242
				200	36,8	193
				333	61,3	320

Mittelwert $\bar{S} = 39{,}7 \pm 1{,}2$ g/mm².

c) Ziehgeschwindigkeit 1,5 cm/Std.

160	15,2	15,6	0,244	150	36,6	10,3
				142	34,6	9,8
159	17,5	10,5	0,279	77	21,5	6,9
				99	27,6	8,9
				84	23,5	7,6
156	71	7,7	0,305	48	14,6	43
				78	23,8	70
157	83,3	0	0,115	200	23,0	197
				210	24,1	207

Mittelwert $\bar{S} = 25{,}5 \pm 2{,}2$ g/mm².

Länge Δl_0 (s. Fig. 3). Ausführlicher auf die mechanische Zwillingsbildung wird in einem späteren Kapitel eingegangen.

Eine Basistranslation ist beim Zugversuch außer bei völlig längs liegender Basis auch noch bei Querlage derselben ausgeschlossen, da auch hier keine Schubkomponente in ihr auftritt. In diesem Falle ist aber auch eine mechanische Zwillingsbildung ausgeschlossen, da sie bei dieser Orientierung mit einer Verkürzung in der Zugrichtung verbunden ist. Ein mit der langsamsten Ziehgeschwindigkeit erhaltener Kristall, bei dem die Basis zwischen 88° und 90° mit der Längsrichtung einschließt, ergab in einem Falle ausgiebige Translation nach der Basis mit einer Streckgrenze von 594 g/mm². Ein anderes Stück desselben Kristalls blieb bis zu einer Spannung von 1640 g/mm² ohne jede plastische Deformation. Weitere Erhöhung der Spannung konnte mit unserem Dehnungsapparat nicht erfolgen. Ruckartig zwischen Zangen weiter gedehnt, ergab das Stück ungleichmäßige Dehnung von etwa 50%. An der Oberfläche bildeten sich drei tiefe Furchen aus; Spuren von Translationsstreifungen, die keinesfalls der querliegenden Basis zugehören, waren erkennbar. Die Reißstelle zeigt das in Fig. 9 dargestellte Aussehen, an dem Dreizähligkeit deutlich hervortritt. Ätzung ergab keinerlei Anhalt für mechanische Zwillingsbildung. Der Deformationsmechanismus scheint in diesem Falle somit in einer Translation nach Pyramidenflächen bestanden zu haben. Hervorheben möchten wir aber nochmals, daß mindestens bis zu Stellungswinkeln der Basis von 83° zur Zugrichtung die Basistranslation den Normalfall darstellt. Ebenso wie bei Zink ist auch bei Cadmium die Basis durch ein außerordentlich ausgeprägtes Minimum der Schubfestigkeit vor den übrigen Kristallflächen ausgezeichnet. Die Prisme I. Art, die als Translationsfläche bisher nicht beobachtet ist, besitzt in einer digonalen Achse I. Art mindestens den 5,5fachen Wert, wie sich aus der Orientierung des sehr schräg orientierten Kristalls Nr. 115 ergibt.

Fig. 9. Reißstelle eines Cd-Kristalls mit annähernder Querlage der Basis. V = 40.

Die oben beschriebene Tatsache, daß bei Verlangsamung der Ziehgeschwindigkeit (bei der Kristallherstellung) die Schubfestigkeit der Basis so außerordentlich stark sinkt, läßt vermuten, daß ähnliche Wirkungen

auch durch nachträgliches Glühen der Kristalle erzielt werden können. Die kleinere Ziehgeschwindigkeit ist ja außer mit langsamerer Kristallisation auch mit einem längeren Verbleiben des Kristalls auf hohen Temperaturen verbunden. In der Tat konnte auch durch Temperung von Kristallen, die mit der größten von uns benutzten Geschwindigkeit gewonnen waren, ein sehr erheblicher Abfall der Schubfestigkeit der Basis (bis um 67 %) erreicht werden. Eine Änderung der Kristallorientierung ist dabei in keinem Falle erfolgt, wie Röntgenaufnahmen der getemperten Kristalle beweisen. Tabelle 3 gibt die Ergebnisse der mechanischen Versuche wieder. Während die mit einer Geschwindigkeit von etwa 7 cm/Std. hergestellten Kristalle nach der angewandten Glühung keinerlei Entfestigung zeigen, zeigt sich diese bei allen rascher gezogenen Kristallen. Ihr Ausmaß nimmt mit der Dauer der Glühung zu.

Ähnliche Beobachtungen über Glühwirkung sind von I. W. Obreimow und L. W. Schubnikoff auch an Steinsalzkristallen gemacht worden*.

Tabelle 3. Streckgrenze von getemperten Cd-Kristallen.

Kristall Nr.	Ziehgeschwindigkeit	Temperung	Streckgrenze (g/mm²) vor der Temperung	Streckgrenze (g/mm²) nach der Temperung	Schubfestigkeit (S_0) der Basis nach der Temperung	Entfestigung %
141	5 bis 10 cm/Std.		106**	108	50,5	− 1,9
				113	42,3	− 6,6
142		16 Std. 275° C	83	84	41,0	− 1,2
81			477	335	39,8	+ 29,8
				427	50,6	+ 10,5
127			133	93	41,6	+ 30,1
				93	41,8	+ 30,1
52	20 cm/Std.		144	78	31,3	+ 45,8
				88	35,3	+ 38,9
54		24 Std. 275° C.	159	75	24,6	+ 52,8
				76	25,0	+ 52,2
94			368	171	32,1	+ 53,5
				168	31,6	+ 54,4
16			419	138	16,6	+ 67,0
				187	22,4	+ 55,5

II. Verlauf der Translation.

Ebenso wie der Beginn der Translation erweist sich auch ihr weiterer Verlauf von der kristallographischen Orientierung der Kristalle maßgeblich

* I. W. Obreimow und L. W. Schubnikoff, ZS. f. Phys. **41**, 907, 1927.

** Die in dieser Spalte angegebenen Zahlen stellen das Mittel aus allen an demselben Kristall erhaltenen Werten dar.

beeinflußt. Die üblichen Dehnungskurven mit den Koordinaten Dehnung und Spannung pro mm² Ausgangsquerschnitt sind in völliger Analogie zu früheren Versuchen an Zink-, Aluminium- und Messingkristallen in sehr

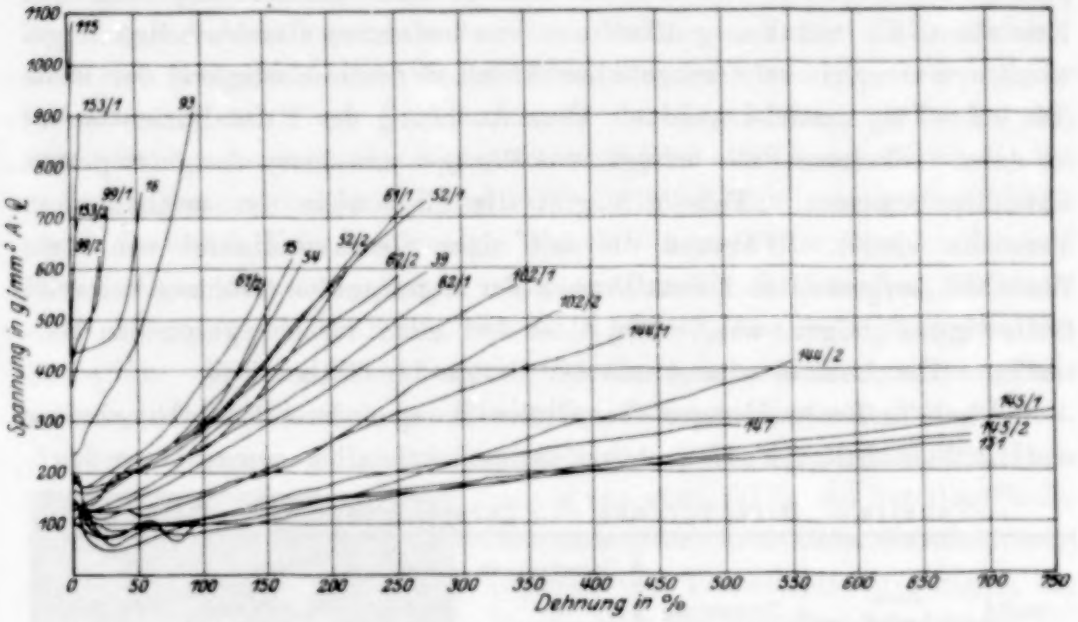


Fig. 10. Dehnungskurven von Cd-Kristallen. Die Kurven beziehen sich auf reine Basistranslation. Die Kristallnummer ist jeweils angegeben.

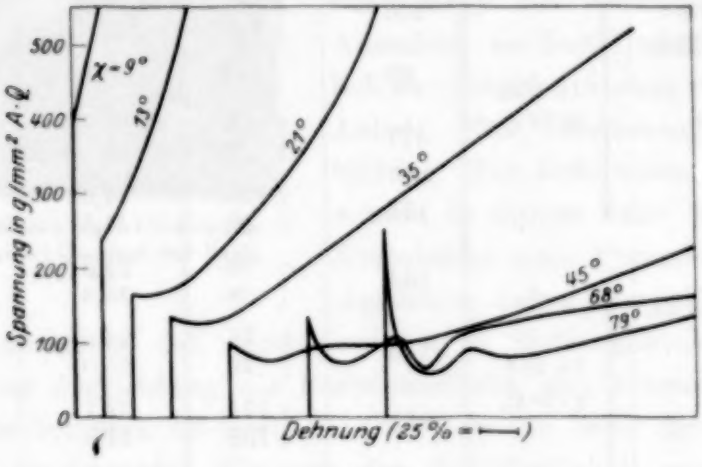


Fig. 11.
Auswahl aus Fig. 10. Dehnungskurven der Kristalle 89, 93, 54, 102/1, 144/2, 145/1 und 131.

starkem Maße von der Ausgangslage der Translationselemente abhängig. Fig. 10 stellt den Großteil der erhaltenen Kurven dar*; in Fig. 11 ist der besseren Übersicht halber eine Auswahl nebeneinander gezeichnet. Je kleiner

* Nicht eingetragen sind nur fünf Kurven, die sich auf sehr schräg orientierte Kristalle beziehen. Sie fallen mit gezeichneten Kurven fast völlig zusammen und würden die Unübersichtlichkeit der Figur nur noch weiter erhöht haben.

der Neigungswinkel der Basis zur Zugrichtung ist, um so steiler verläuft die Kurve. Zufolge des ausgedehnten Orientierungsbereichs der untersuchten Kristalle ist die Spannungs-Dehnungsebene fast vollständig mit Kurven bedeckt. Alle Kurven beziehen sich auf reine Basistranslation; ihre Endpunkte sind durch das erstmalige Auftreten mechanischer Zwillingsbildung gegeben, die sich durch ein ruckartiges Absinken der Spannung zufolge der plötzlichen Dehnung bemerkbar macht.

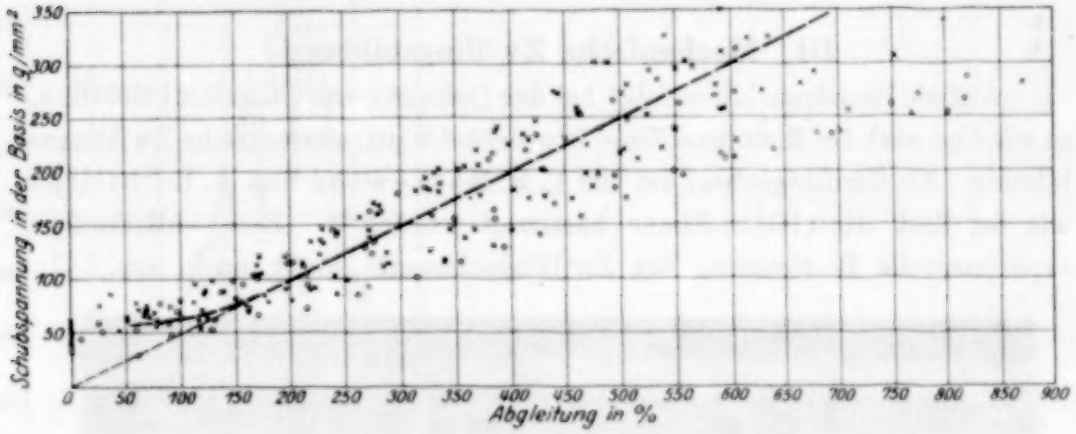


Fig. 12. Schubverfestigung bei der Dehnung von Cd-Kristallen.
× Ziehgeschwindigkeit 20 cm/Std.,
○ „ 5 bis 10 cm/Std.

Fig. 13. Gedehnter Cd-Kristall mit Knoten. $V = 12$.

Übergang auf die Verfestigungskurve mit den kristallographischen Koordinaten Abgleitung (a) und Schubspannung im Translationssystem (S) führt auch hier wie bei den oben erwähnten Kristallen das ganze Spektrum der Dehnungskurven mit gewisser Streuung auf eine einheitliche Form zurück („Verfestigungskurve", Fig. 12). Für Abgleitungsbeträge größer als 200% ist die Mittelkurve gut durch die Gerade $S = 50\,a$ dargestellt. Nach kleineren Abgleitungen hin verlaufen die Kurven erheblich flacher, in den ersten 100% sogar fast horizontal. Dies dürfte wohl durch die oben beschriebene Ungleichmäßigkeit der Dehnung zu Beginn der Translation (Einschnürung) bedingt sein. Desgleichen halten wir die Streuung der Verfestigungskurven zum mindesten zu einem großen

Teil durch Ungleichmäßigkeit der Dehnung auch im weiteren Verlauf (Knotenbildung*) verursacht (Fig. 13).

Ein Einfluß der Ziehgeschwindigkeit auf die Verfestigungskurve läßt sich aus diesen Beobachtungen nicht mit Sicherheit erkennen. Allerdings liegen die Kreise, die sich auf Kristalle der zweiten (langsameren) Ziehgeschwindigkeitsgruppe beziehen, überwiegend an der unteren Grenze des Streubereichs und deuten so vielleicht doch auf eine geringere Schubverfestigung durch Translation bei diesen Kristallen hin.

III. Mechanische Zwillingsbildung.

Auf die Basistranslation folgt bei der Dehnung von Cadmiumkristallen, so wie dies auch bei Zink (und Zinn) beobachtet wird, mechanische Zwillingsbildung. Als Zwillingsebene ist von C. H. Mathewson und A. I. Phillips wie bei Zink die $(10\bar{1}2)$-Ebene bestimmt worden**. Eine vollständige experimentelle Bestimmung der Zwillingselemente steht noch aus. In

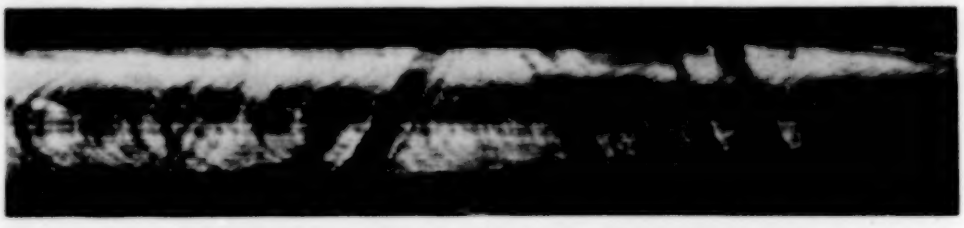


Fig. 14. Gedehnter Cd-Kristall mit Deformationszwillingen. $V = 12$.

Analogie mit der gemeinsam mit G. Wassermann durchgeführten Bestimmung an Zink*** wird man wohl auch hier die $(10\bar{1}2)$-Ebene als 2. Kreisschnittsebene und somit einen Betrag der Schiebung $s = 0{,}1750$ erwarten.

Die Deformationszwillinge selbst sind in der Regel schmale, sehr häufig gar nicht das ganze Kristallband durchsetzende Streifen (Fig. 14). Meist treten mehrere, im Höchstfall vier, verschiedene Systeme solcher Zwillingsstreifen auf. Ihre Ausbildung erfolgt in einem größeren Bereich der Spannung derart, daß zunächst nur vereinzelt kleine Lamellen entstehen, bei einer bestimmten höheren, offenbar eine Stabilitätsgrenze darstellenden Spannung sodann eine ausgeprägte Häufung von Verzwilligungen eintritt****. In den Dehnungskurven, in denen der Ausbildung jeder

* Vergleiche auch H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58, 1922.

** C. H. Mathewson und A. I. Phillips, Amer. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ. Nr. 53, 1928.

*** E. Schmid und G. Wassermann, l. c.

**** Vgl. auch W. Voigt, Ann. d. Phys. **60**, 638, 1919.

Zwillingslamelle ein unstetiges Absinken der Spannung entspricht, ist dieser Tatbestand deutlich wiedergegeben (Fig. 15).

Vergleicht man nun die der ausgiebigen Zwillingsbildung zugehörigen, auf den augenblicklichen Querschnitt bezogenen Spannungen miteinander, so findet man, daß sie keineswegs konstant sind. Je größer die voran-

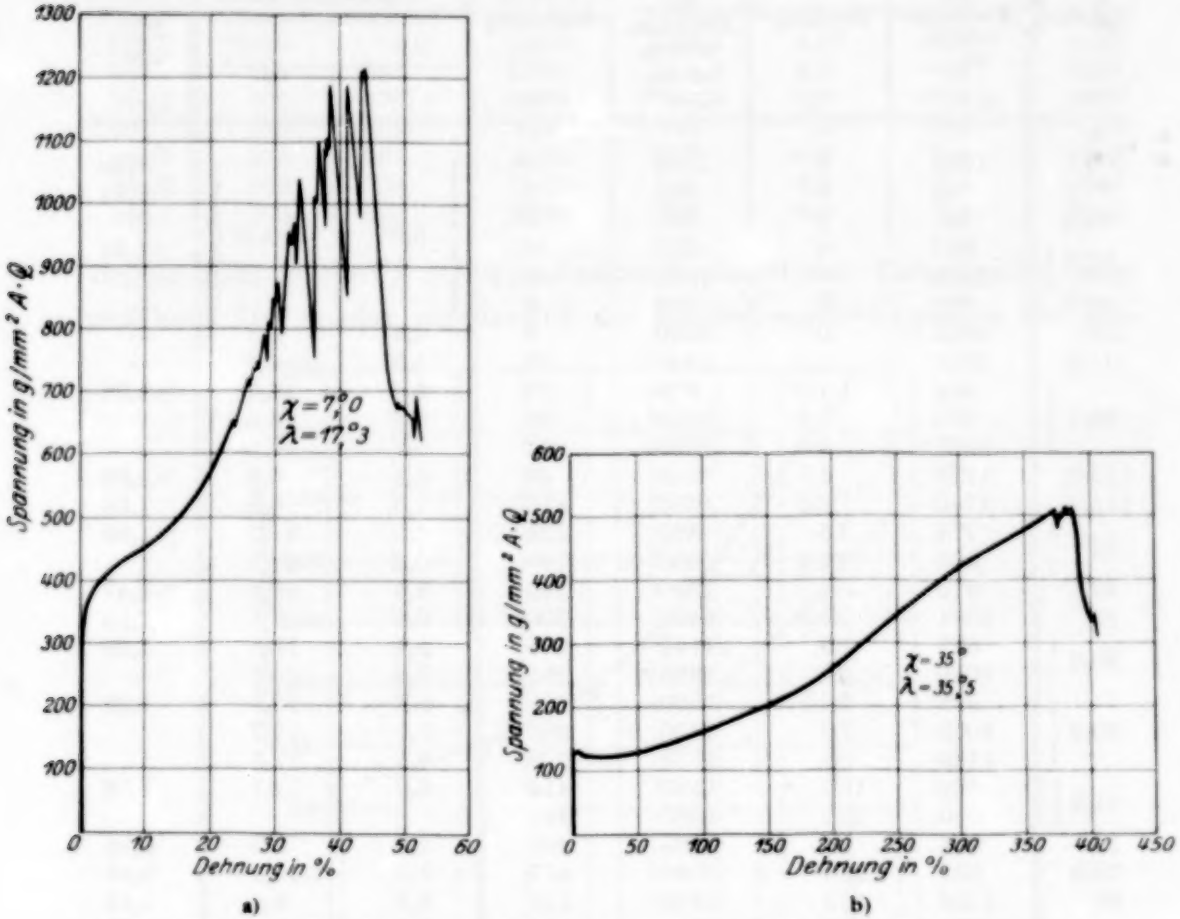


Fig. 15. Gesamtdehnungskurven von Cd-Kristallen. Die Ausbildung von Deformationszwillingen äußert sich in sprunghaftem Absinken der Spannung.
a) Kristall 99 mit sehr schräg liegender Basis und geringer Translation.
b) Kristall 102 mit unter 35° liegender Basisfläche und ausgiebiger Dehnung durch Translation Das starke Absinken der Spannung am Ende der Kurve betrifft sekundäre Basistranslation in Zwillinglamellen.

gegangene Basistranslation ist, um so höher liegt die zur mechanischen Verzwilligung erforderliche Spannung. Am deutlichsten tritt die hier herrschende Gesetzmäßigkeit zutage, wenn man die vorangegangene Translation wieder durch die Abgleitung ausdrückt. Tabelle 4 und Fig. 16 zeigen die erhaltenen Ergebnisse*. In Erweiterung des für

* Zuweilen traten im Verlauf der Dehnung eines Kristalls mehrere, bis zu drei, Häufungsstellen von Zwillingsbildung auf. Die entsprechenden Punkte sind dann in der Figur durch gestrichelte Linien verbunden.

Tabelle 4.

Mechanische Zwillingsbildung von Cd-Kristallen.

a) Ziehgeschwindigkeit 20 cm/Std.

Kristall Nr.	Spannung bei Zwillingsbildung $\sigma_{Zw.}$ (g/mm²)	Dehnung %	Effektive Spannung bei Zwillingsbildung $\sigma_{eff.\,Zw.}$ (g/mm²)	Abgleitung %	Endwinkel der Translationselemente χ_e	Endwinkel der Translationselemente λ_e	$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{Zw.}}$ *
35/1	1260	0	1260	0			1,28
35/2	855	0	855	0			1,81
35/3	781	0	781	0	3,2°	10,4°	—
35/4	887	0	887	0			>1,21
	1070	0	1070	0			
35/5	953	0	953	0			—
115/4	1560	0	1560	0	4,6	6,4	—
115/2	1207	2,5	1240	32	4,5	6,3	—
99/1	844	4,0	875	33	6,8	16,7	>1,33
	970	4,6	1010	58	6,7	16,5	
	1042	4,9	1090	74	6,7	16,5	
115/3	1170	3,8	1210	48	4,4	6,2	>1,08
115/1	1740	8,0	1880	113	4,3	6,1	1,04
81	774	15	890	124	6,5	21,7	>1,05
	809	17,5	950	145	6,4	21,1	
47	915	44	1320	192	9,4	10,4	>1,47
89	1081	32,5	1430	206	6,8	7,1	1,15
99/3	875	30	1140	238	5,4	13,3	1,39
	1040	33	1380	261	5,3	12,9	
99/2	935	33,5	1250	268	5,2	12,8	1,22
	1065	36	1450	283	5,1	12,7	
	1140	38	1570	299	5,1	12,5	
61/2	602	155	1530	414	9,0	12,1	1,08
	650	158	1680	425			
16	824	56	1285	468	4,5	6,5	0,94
52/2	632	220	2020	477	8,8	10,1	0,83
93	1158	112	2460	515	6,1	8,6	1,13
54	630	183	1780	520	7,4	8,6	1,07
	672	185	1920	525	7,3	8,6	
62/2	588	257	2100	540	8,3	10,8	1,07
	621	265	2270	552	8,1	10,5	
15	763	193	2240	587	6,8	9,8	1,04
	778	194	2280	590	6,7	9,8	
102/1	573	345	2540	624	7,5	7,6	0,69
62/1	603	309	2470	642	7,2	9,5	1,06
39	677	323	2860	648	6,9	7,0	0,83
52/1	790	303	3180	652	6,9	8,0	0,92
102/2	511	374	2420	677	7,0	7,1	1,01
	517	381	2480	685	6,9	7,0	
61/1	860	305	3480	800	5,8	7,6	0,91

* Ein >-Zeichen vor einem in dieser Spalte enthaltenen Wert bedeutet, daß in diesem Falle die Höchstlast den Meßbereich des benutzten Dehnungsapparats überstieg.

b) Ziehgeschwindigkeit 5 bis 10 cm/Std.

Kristall Nr.	Spannung bei Zwillingsbildung $\sigma_{Zw.}$ (g/mm²)	Dehnung %	Effektive Spannung bei Zwillingsbildung $\sigma_{eff.\,Zw.}$ (g/mm²)	Abgleitung %	Endwinkel der Translationselemente χ_e	λ_e	$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{Zw.}}$ *
153	1010	9,0	1100	105	4,5°	5,4°	1,15
147	288	521	1790	611	8,8	8,8	0,89
144/1	501	470	2860	705	7,1	7,3	0,97
151	259	709	2100	795	7,0	7,0	1,00
145/2	274	687	2160	802	6,8	6,8	0,85
144/2	408	554	2670	825	6,2	6,3	1,02
145/1	306	762	2640	882	6,2	6,2	0,60

Beginn (und Verlauf) der Translation beobachteten Tatbestandes zeigt sich auch hier wieder ein Einfluß der Herstellungsbedingungen der Kri-

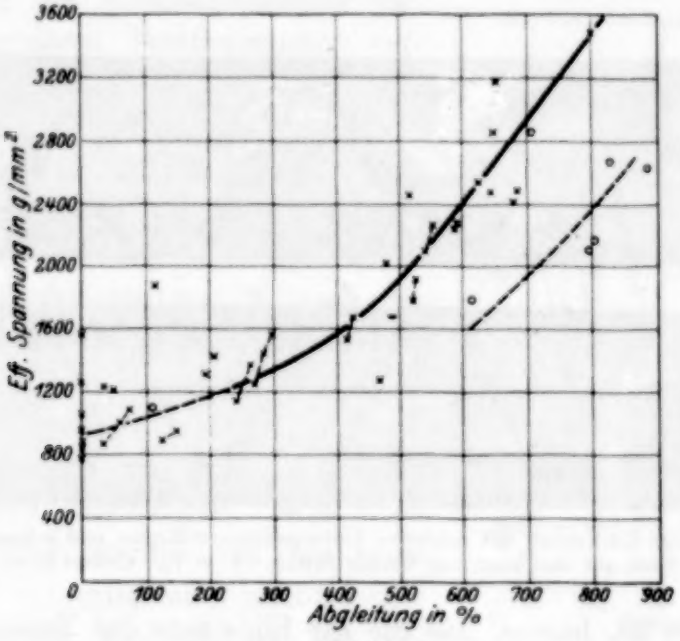


Fig. 16.
Erschwerung der mechanischen Zwillingsbildung von Cd-Kristallen durch vorangegangene Basistranslation. Grenzkurve der mechanischen Zwillingsbildung.
× Ziehgeschwindigkeit 20 cm/Std,
C „ 5 bis 10 cm/Std.

stalle. Die für den Eintritt der Zwillingsbildung notwendige Spannung nach gleicher Abgleitung ist bei den langsamer gezogenen Kristallen deutlich kleiner.

Welcher Art das exakte Initialgesetz für die Ausbildung der Deformationszwillinge ist, kann man auf Grund dieser Beobachtungen noch

* Siehe Fußnote auf voriger Seite.

nicht angeben. Die Gitterlage in den gedehnten Kristallen und in denen, die ohne vorherige Translation Verzwilligung geben, ist nämlich, wie die in die Tabelle 4 aufgenommenen Winkel (χ_e und λ_e) von Basis und Translationsrichtung zur Drahtachse zeigen, in allen Fällen zu ähnlich. Jedenfalls geht aus der Tatsache, daß im weitaus größten Teile der möglichen Gitterlagen von Cadmiumkristallen der primäre Vorgang der Dehnung

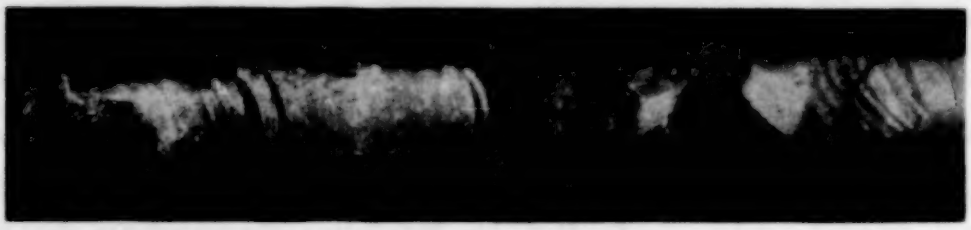
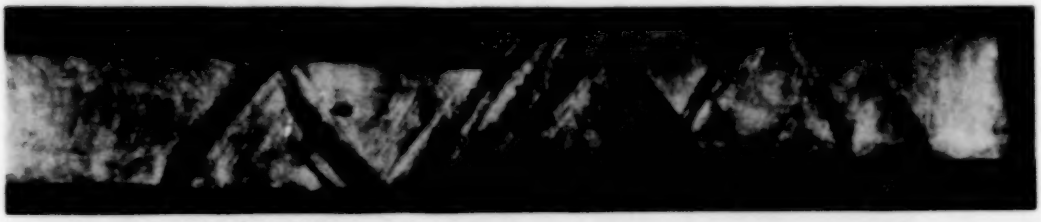


Fig. 17. Cd-Kristall. Translation im Zwilling. $V = 12$. Geätzt in verd. HCl.



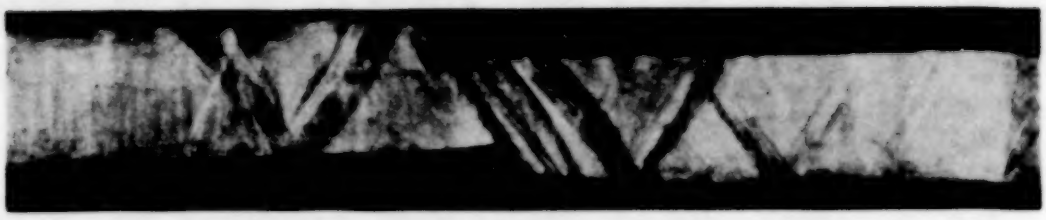


Fig. 18. Gedehnter Cd-Kristall mit schmalen Deformationszwillingen und sekundärer Basistranslation. Blick auf das Band von beiden Seiten. $V = 12$. Geätzt in verd. HCl.

die Translation ist, hervor, daß die zur Einleitung der Zwillingsbildung erforderlichen Kräfte bei weitem die zur Ausbildung von Translation nötigen übersteigen.

Völlig analog wie bei gedehnten Zinkkristallen tritt auch bei Cadmiumkristallen bei weiterer Beanspruchung Translation nach der Basis in den Zwillingsstreifen auf (Nachdehnung). Zufolge der an Cadmium nur schmalen Deformationszwillinge erreicht diese Dehnung durch sekundäre Translation hier meist nur sehr geringe Beträge (Fig. 17 und 18). Der einzige Fall, in dem wir eine Nachdehnung von etwa 6 mm Länge erhielten, ist in Fig. 19 wiedergegeben. Es handelt sich hier um den sehr schräg orientierten Kristall Nr. 35 ($\chi_0 = 3{,}2^0$), der bei der Dehnung

zunächst ohne vorherige Translation mehrfach ausgiebige Zwillingsbildung gezeigt hatte (vgl. die Dehnungskurve in Fig. 20). Neuerliche Zwillingsbildung im Nachdehnungsfaden führte den Bruch herbei.

Fig. 19. Lange Nachdehnung eines Cd-Kristalls. $V = 12$.

In Fig. 21 ist schematisch eine Darstellung der Gitterbewegungen bei der Dehnung von Cadmium-(Zink-) Kristallen gegeben. ϑ_0 stellt die Orientierung des Ausgangskristalls dar. Die der primären Basistranslation entsprechende Gitterdrehung ist durch den Größtkreisbogen $\vartheta_0\vartheta_1$ gegeben; die unstetigen, theoretisch möglichen Gitterumklappungen bei der darauffolgenden ersten Zwillingsbildung sind durch Übergang der Drahtachse von ϑ_1 nach ϑ_1^{I}, $\vartheta_1^{\mathrm{II}}$, ..., $\vartheta_1^{\mathrm{VI}}$ gekennzeichnet. Für die Lage ϑ_1^{I} ist sodann sekundäre Basistranslation ($\vartheta_1^{\mathrm{I}}\vartheta_2$) und schließlich erneute (sekundäre) Zwillingsbildung (Sprung von ϑ_2 nach ϑ_2^{V}) eingetragen. Wie oben bereits erwähnt, werden von den sechs Möglichkeiten primärer mechanischer Zwillingsbildung vier in der Tat beobachtet*.

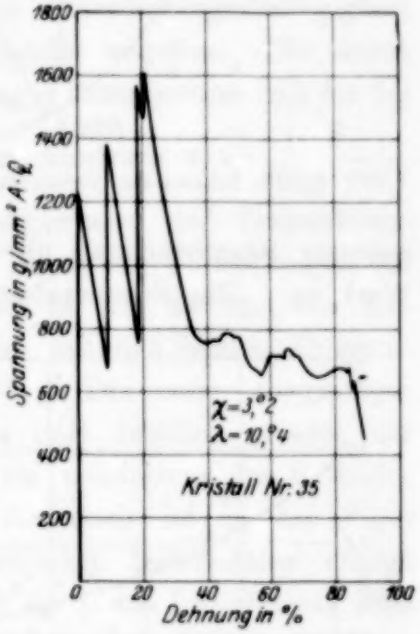


Fig. 20.
Dehnungskurve eines Cd-Kristalls. Primäre Translation fehlt. An die ausgiebige mechanische Zwillingsbildung schließt sich sekundäre Basistranslation von erheblichem Ausmaß.

In guter Übereinstimmung mit den Befunden an Zink steht ferner die Tatsache, daß die mechanische Zwillingsbildung mit einer beträchtlichen Schubverfestigung der Basis verknüpft ist. Trotzdem im Deformationszwilling die Translationselemente plötzlich in

* Bemerkt sei, daß die beiden bisher nicht aufgefundenen Arten von primären Zwillingsstreifen (Pole der Zwillingsebenen V und VI) durch ein Minimum der Schubspannung in der Zwillingsebene ausgezeichnet sind, während in den übrigen die Schubkomponente in der Gleitrichtung ungefähr gleich groß ist.

eine sehr günstige Lage zur Zugrichtung gelangen ($\chi \sim \lambda \sim 60^0$ gegenüber etwa 8^0 im gedehnten Band) steigt die Spannung in vielen Fällen bei

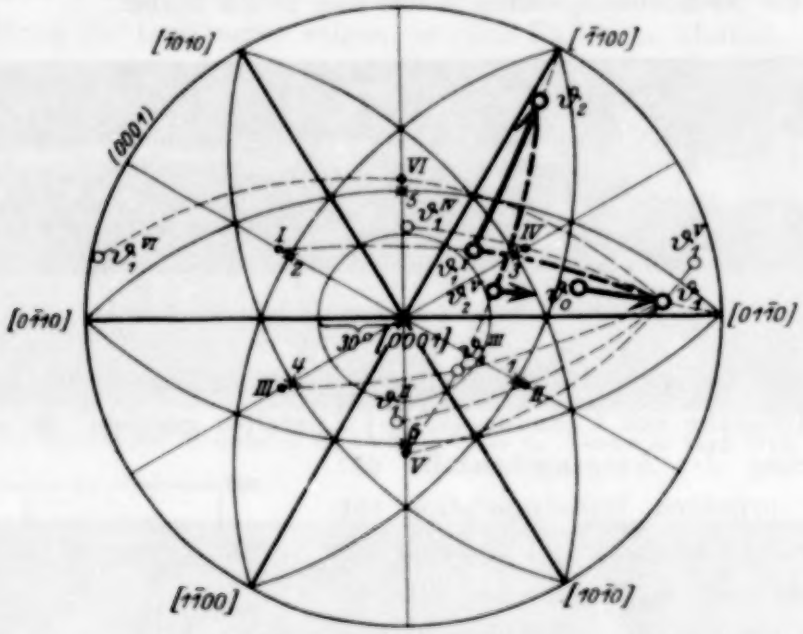


Fig. 21. Schema der Gitterbewegungen bei der Dehnung von Cd- (Zn-) Kristallen.

weiterer Beanspruchung über den vor der Zwillingsbildung erreichten Wert an. Die Schubverfestigung der Zwillingsbildung überwiegt also in diesen Fällen die geometrische Orientierungsentfestigung. Der ein Maß der Schubverfestigung darstellende Quotient aus der nach der Zwillingsbildung erreichten Höchstspannung (σ_{max}) und der zur Zwillingsbildung führenden Spannung ($\sigma_{Zw.}$) ist in der Tabelle 4 ebenfalls verzeichnet. Aus den Zahlen und der Fig. 22 geht hervor, daß mit zunehmender Abgleitung während der vorangegangenen Haupttranslation, also zunehmender primärer Verfestigung, die weitere durch Zwillingsbildung bewirkte Schubverfestigung abnimmt. Diese beträgt im Mittel 200 % ($\sin 60^0 . \cos 60^0 \sim 3 . \sin 8^0 . \cos 8^0$)

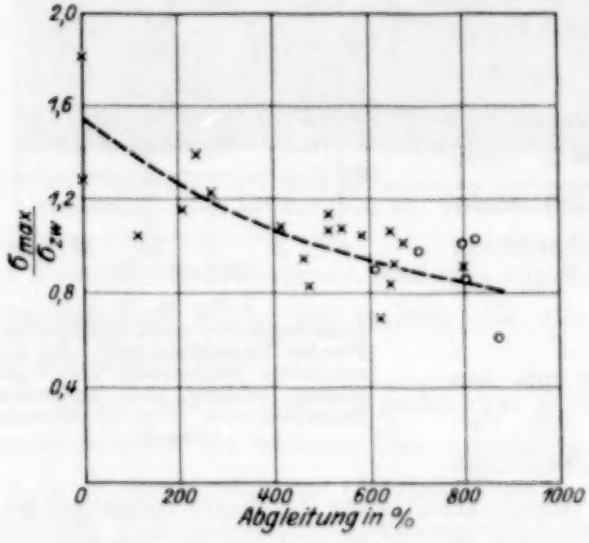


Fig. 22. Schubverfestigung der Basis von Cd-Kristallen durch mechanische Zwillingsbildung.

gegenüber 100%, die sich bei Zinkkristallen ergeben hatten, ein Unterschied, der möglicherweise durch die außerordentliche Kleinheit der Zwillingslamellen in den Cadmiumkristallen mitbedingt ist.

Wie aus den Dehnungskurven der Nachdehnung sich ergibt, verläuft diese sekundäre Basistranslation im Deformationszwilling bei den Cadmiumkristallen in 19 von 23 untersuchten Fällen unter Schubverfestigung; in vier Fällen war die Schubfestigkeit der Basis konstant geblieben oder leicht gesunken*. Dieses Verhalten stellt einen immerhin deutlichen Unterschied gegenüber den Zinkkristallen dar, bei denen in 9 von 12 Fällen die Nachdehnung unter geringer Schubentfestigung der Basis verlief.

IV. Geometrische Darstellungen.

Zum Schluß seien der besseren Übersicht halber noch einige geometrische Darstellungen gegeben, die die Orientierungsabhängigkeit technologisch wichtiger Größen des Cd-Kristalls betreffen. Die durch Einsetzen ausgiebiger Basistranslation bedingte Streckgrenze (σ_S) ist bei konstanter Grenzschubspannung (S) durch den Ausdruck $\sigma_S = \frac{S}{\sin\chi \cdot \cos\lambda}$ gegeben, worin χ, λ wie oben die Stellungswinkel der Translationselemente bedeuten. Analog schon früher gegebenen Darstellungen für Zink und flächenzentrierte Kristalle** ist in Fig. 23 für den Cd-Kristall der Schnitt des Fließgefahrkörpers mit den beiden Prismenflächen I. und II. Art wiedergegeben***. Die sehr ausgeprägte Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze tritt deutlich zutage; der festeste Kristall übertrifft den weichsten um mindestens das 6,5fache. Der Schnitt des Fließgefahrkörpers mit der Basis ist in der Figur nicht angegeben. Das Eintreten der plastischen Deformation erfolgt hier durch mechanische Zwillingsbildung, für die ja das Initialgesetz noch unbekannt ist. Aus dem gleichen Grunde fehlt auch der Abschluß des Körpers für mit der Basis nahe zusammenfallende Richtungen****. Auch

* Abnahme der Last während der Nachdehnung um 50% zeigt bei einer Ausgangslage der Translationselemente von 60° zur Zugrichtung konstante Schubfestigkeit, Abnahme über 50% Schubentfestigung, Abnahme unter 50% Schubverfestigung an (E. Schmid, ZS. f. Phys. **22**, 328, 1924).

** E. Schmid, ZS. f. Metallkde. **19**, 154, 1927.

*** Die Länge des Radiusvektors vom Mittelpunkt aus gibt die Größe der Streckgrenze für die betreffende Richtung.

**** Auch beim Zn-Kristall tritt in diesem Orientierungsbereich mechanische Zwillingsbildung auf. Die seinerzeit auf Grund der Annahme von Translation nach der Prismenfläche gegebene Darstellung des Fließgefahrkörpers für Zimmertemperatur ist also für diese Orientierungen fehlerhaft.

parallel der hexagonalen Achse ist der Körper noch offen. Für die bei dieser Orientierung eintretenden Translationen nach höher indizierten Kristallflächen liegen Messungen noch nicht vor.

Durch Kombination der für die Basistranslation ermittelten Verfestigungskurve (Fig. 12) mit der den Beginn der mechanischen Zwillingsbildung nach (ausgiebiger) Translation beschreibenden Grenzkurve (Fig. 16), können die Endpunkte der auf die Basistranslation bezüglichen techno-

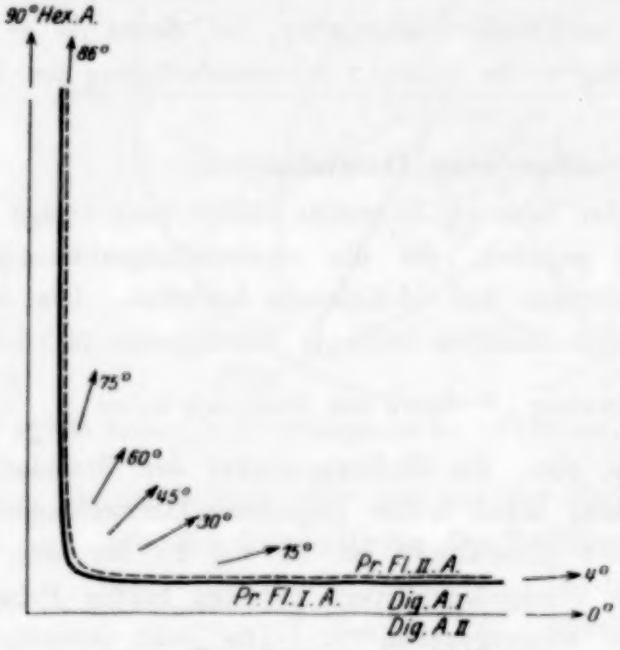


Fig. 23. Fließgefahrkörper des Cd-Kristalls. Schnitt mit den Prismenflächen I. und II. Art.

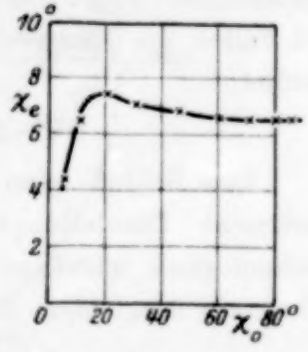


Fig. 24. Aus Verfestigungskurve und Grenzkurve der mechanischen Zwillingsbildung ermittelter Endwinkel (χ_e) der Basis von Cd-Kristallen als Funktion der Ausgangslage (χ_0).

logischen Dehnungskurven rechnerisch ermittelt werden. Hierzu werden zunächst aus der Verfestigungskurve ($S - a$-Kurve) die Kurven Effektivspannung–Abgleitung nach den Formeln

$$\sigma_{\text{eff}} = 2 \cdot \frac{\sin \lambda_0}{\sin \chi_0} \cdot \frac{S}{\sin 2\lambda},$$

$$\cot \lambda = \cot \lambda_0 + \frac{\sin \chi_0}{\sin \lambda_0} \cdot a$$

berechnet*. Der Schnitt dieser Kurvenschar mit der für die Zwillingsbildung gültigen Grenzkurve liefert die den verschiedenen Kristallorientierungen zugehörigen Grenzabgleitungen. Aus diesen erhält man weiter unter Benutzung der letzten Gleichung und der Dehnungsformel

* Die mit dem Index 0 versehenen Stellungswinkel beziehen sich auf die Ausgangslage der Translationselemente.

$d = \frac{\sin \lambda_0}{\sin \lambda} = \frac{\sin \chi_0}{\sin \chi}$ Orientierung und Dehnung des Kristalls bei Einsetzen der Zwillingsbildung. Die für $\chi = \lambda$ durchgeführte Rechnung führt auf den in Fig. 24 dargestellten Zusammenhang zwischen Ausgangs- und Endwinkel der Basis-(Translations-)fläche*. Die experimentell gefundene ungefähre Konstanz der Endwinkel der Basis (Tabelle 4)** findet so für χ_0-Winkel größer als 10° ihre einfache Begründung.

In Fig. 25 ist der Schnitt des Dehnungskörpers wiedergegeben. Der Unterschied zwischen den Prismenflächen I. und II. Art ist

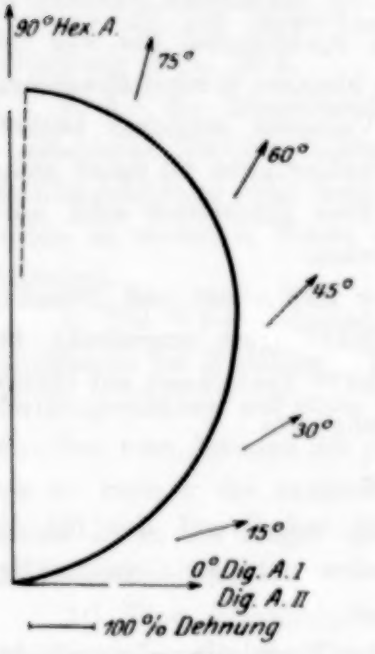


Fig. 25.
Dehnungskörper des Cd-Kristalls.
Schnitt mit einer Prismenfläche.

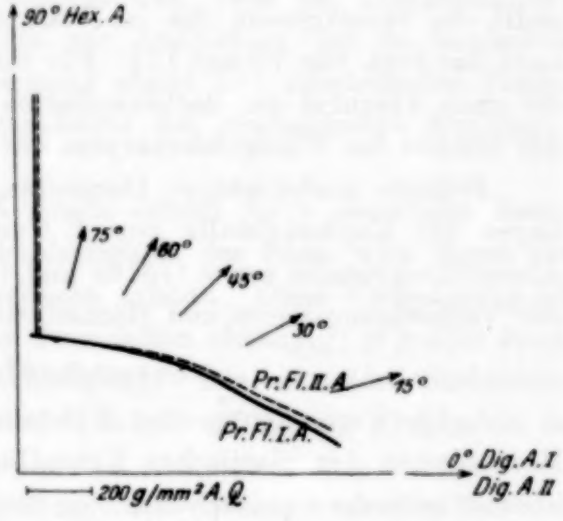


Fig. 26.
Festigkeitskörper (Höchstlast) des Cd-Kristalls.
Schnitt mit Primenflächen I. und II. Art.

zu gering, um noch darstellbar zu sein. Der Dehnungskörper stellt also im wesentlichen einen Rotationskörper um die hexagonale Achse dar. Für Richtungen in der Basis und bis 4° davon abweichende beträgt die (auf Basistranslation bezügliche) Dehnung Null. Ihr Wert steigt mit zunehmendem Winkel zur Basisfläche und erreicht bei 85° Neigungswinkel 782 %. In unmittelbarer Nähe der hexagonalen Achse muß sodann, dem

* Die Kurve gilt mit vernachlässigbaren Fehlern auch noch für [illegible] größtmöglichen Abweichungen von χ und λ.

** Vgl. auch die früheren Beobachtungen am Zinkkristall von H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, l. c.

Versagen der Basistranslation und der Ausbildung mehrerer Pyramidentranslationen entsprechend, ein schroffes Absinken der Dehnung erfolgen.

Entnimmt man dem Schnitt der $\sigma_{\text{eff}} - a$-Kurven mit der Grenzkurve der Zwillingsbildung außer der bisher allein benutzten Grenzabgleitung noch die dazugehörige Grenzeffektivspannung ($\sigma_{\text{eff}_{Zw.}}$), so läßt sich mit Hilfe der eben berechneten Dehnung auch der Höchstlastkörper bestimmen. Seinen Schnitt mit den Prismenflächen I. und II. Art zeigt Fig. 26. Die Abweichungen von einem Rotationskörper um die hexagonale Achse sind in dem Bereich, in dem Basistranslation auftritt, nur gering. Für Orientierungen nahe der Basis (mechanische Zwillingsbildung) und parallel der hexagonalen Achse (Translation nach höher indizierten Ebenen) ist auch dieser Körper noch unbestimmt. Für Richtungen, die von der hexagonalen Achse nur um 8 bzw. 9° und noch kleinere Winkel abweichen, stellt die Streckgrenze die im Verlauf des Versuchs erreichte höchste Last dar (vgl. Fig. 10 und 11). Für diese Orientierungen ist daher außer der nach Abschluß der Basistranslation erreichten Höchstlast auch noch der Schnitt des Fließgefahrkörpers mit angegeben.

Frühere modellmäßige Darstellungen der Höchstlast und Dehnung liegen für Kupferkristalle von J. Czochralski* (rein empirisch), für Aluminiumkristalle von v. Göler und G. Sachs** (berechnet auf Grund der Verfestigungskurve und Höchstlastbedingung) vor.

Zusammenfassung.

1. Die Verfestigung von Kristallen wird auf Grund der für die Mechanismen der plastischen Kristalldeformation gültigen Gesetzmäßigkeiten (kritische Grenzspannungen) besprochen.

2. Eine röntgenographische Bestimmung der Translationselemente des Cadmiums bestätigt die bis jetzt stets angenommene Analogie zum Zink: $T = (0001)$; $t = [10\bar{1}0]$.

3. Fließ- und Dehnungskurven von Cd-Kristallen heben denselben Spannungswert als charakteristisch für den Beginn ausgiebiger Translation hervor. „Streckgrenze".

4. Bestätigung des bisher stets an Metallkristallen beobachteten Gesetzes, daß die Streckgrenze durch eine konstante Schubfestigkeit des Translationssystems gegeben ist.

5. Diese charakteristische Schubfestigkeit der Basis (in Richtung einer digonalen Achse I. Art) hängt von den Herstellungsbedingungen der

* J. Czochralski, ZS. f. Metallkde. **15**, 7, 1923; ZS. d. Ver. d. Ing. **22**, 67, 1923.

** v. Göler und G. Sachs, ZS. f. techn. Phys. **12**, 586, 1927.

Kristalle ab. Je langsamer die Kristallisation und Abkühlung erfolgt, um so niedriger liegt der Wert. Er beträgt für Ziehgeschwindigkeiten der Kristalle (Czochralskisches Ziehverfahren) von

20 cm/Std. . . . . 58,4 ± 0,9 g/mm²
5 bis 10 cm/Std. . . . 39,7 ± 1,2 „
1,5 cm/Std. . . . . 25,5 ± 2,2 „

6. Temperung gesunder Ausgangskristalle führt ebenfalls zu erheblichen Abnahmen der Schubfestigkeit der Basis.

7. Der Verlauf der Translation ist durch eine Verfestigungskurve [Schubfestigkeit (S) des Translationssystems als Funktion der Abgleitung (a)] gut darstellbar. Für Abgleitungen über 200% gilt die Gleichung $S = 50\,a$.

8. An die Basistranslation schließt sich (wie bei Zinkkristallen) mechanische Zwillingsbildung. Die zur Ausbildung der mechanischen Zwillingsbildung erforderliche Spannung steigt mit zunehmender Translation in einfacher Weise an (Grenzkurve der mechanischen Zwillingsbildung).

9. Die Weiterdehnung der Kristalle erfolgt durch neuerliche Basistranslation im Zwilling. Die Schubfestigkeit der Basis wird durch die Zwillingsbildung auf etwa das Dreifache erhöht. Diese Verfestigung ist überdies vom Ausmaß der primären Translation abhängig; je größer diese, um so kleiner die zusätzliche Verfestigung. Die sekundäre Basistranslation ist in der Regel mit schwacher Schubverfestigung (Gegensatz zu Zink) verbunden.

10. Eine schematische Darstellung der Gitterbewegungen bei der Dehnung von Cd- (Zn-) Kristallen wird gegeben.

11. Die beobachtete Konstanz der Endwinkel der Translationselemente im gedehnten Kristall ergibt sich aus der Verfestigungskurve und der Grenzkurve der mechanischen Zwillingsbildung.

12. An Hand von Schnitten des Fließgefahr-, Dehnungs- und Höchstlastkörpers wird die Orientierungsabhängigkeit technologisch wichtiger Größen erläutert.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir bestens für die weitgehende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Über die Kristallstruktur dünner Metallschichten.

Von **Sophie Dembińska** in Warschau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1929.)

Es wurde mit Hilfe des Braggschen Verfahrens die Kristallstruktur und die Orientierung der Kristalliten in den durch Kathoden- oder durch thermische Zerstäubung erhaltenen Metallschichten von 7 bis 18 mμ Dicke festgestellt. Es wurde ferner gezeigt, daß die Unterlage, auf welcher das Metall zerstäubt ist, Einfluß auf die Kristallstruktur der dünnen Metallschichten hat.

Die Frage nach der Kristallstruktur dünner Metallschichten entstand bei der Untersuchung ihrer optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften.

Steinberg*, Sorensen** und Peacock*** haben bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften dünner Metallschichten unter anderem mit Hilfe der Debyeschen Methode festgestellt, daß thermisch zerstäubtes Metall Kristallstruktur aufweist. Dabei wurde jedoch nicht die Kristallstruktur der Schicht selbst von ihnen untersucht, sondern das zerstäubte Metall allein, getrennt von der Unterlage.

Eine Reihe von Untersuchungen an dünnen Metallschichten wurde ebenfalls nach der Debyeschen Methode von Kahler**** durchgeführt. Nach ihm weisen die durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Schichten Kristallstruktur auf, die durch Sublimation erhaltenen dagegen nicht. Diese Anschauung ist, wie weiter unten gezeigt werden wird, mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nicht in Einklang.

Glocker und Kaupp† haben ebenfalls nach der Debyeschen Methode gezeigt, daß elektrolytisch gebildete Schichten von Zehntel Millimeter Dicke und relativ dicke Schichten von einigen Millimeter Dicke Faserstruktur haben, und daß diese Faserstruktur leichter auftritt, wenn die Schicht auf einer Unterlage (Elektrode) von demselben Metall niedergeschlagen ist. Danach hat also die Unterlage Einfluß auf die Struktur der Metallschicht und ihre Bildung.

Mit Hilfe der Methode der selektiven Reflexion hat Bragg†† eine Reihe von sehr dünnen Metallfolien (Gold, Silber, Kupfer) untersucht und

---

* Phys. Rev. **21**, 22, 1923.
** Ebenda **24**, 658, 1924.
*** Ebenda **27**, 474, 1926.
**** Ebenda **18**, 210, 1921.
† ZS. f. Phys. **24**, 121, 1924.
†† Nature **113**, 639, 2844, 1924.

dabei eine regelmäßige Anordnung gefunden, die, wie aus vielen neueren Forschungen hervorgeht, auf das Auswalzen zurückzuführen ist.

Gleichzeitig mit dieser Arbeit werden von Horowitz* Untersuchungen an dünnen, auf verschiedenen Unterlagen niedergeschlagenen Metallschichten mittels eines Vakuumspektrographen ausgeführt. Die Folien befinden sich im Vakuum, was mit Rücksicht auf die Elimination der an der Oberfläche adsorbierten Gase sehr wichtig ist. Aus den bisherigen, mit Kalium ausgeführten Untersuchungen geht hervor, daß eine durchsichtige Metallschicht in der Temperatur der flüssigen Luft keine Kristallstruktur aufweist, während Kaliumspiegel von 0,16 mm Dicke Kristallstruktur haben.

Diese Ergebnisse weisen auf die Möglichkeit hin, daß beim Bildungsprozeß dünner Schichten ein äußeres Atomfeld der Unterlage auftritt, das auf den Bau und damit auf andere Eigenschaften der Schicht Einfluß hat.

So nimmt z. B. Steinberg** auf Grund seiner Experimente an, die Kristallstruktur dünner Metallschichten werde dadurch bedingt, daß bei der Zerstäubung die der Unterlage anhaftenden Atome keine zufällige Lage annehmen, sondern ein ganz bestimmtes Raumgitter, wahrscheinlich unter dem Einfluß der Atome der Unterlage, ausfüllen.

Das Auftreten geordneter Kristallisation ist auch bekannt, z. B. die spezielle Anordnung des Kaliumjodids auf Glimmer.

Die bisherigen Untersuchungen der Kristallstruktur dünner Metallschichten wurden hauptsächlich nur nebenbei im Zusammenhang mit anderen Forschungen durchgeführt. Die nur dieser Frage gewidmeten Arbeiten haben auch keine positiven Resultate ergeben.

In vorliegender Arbeit handelt es sich um die Klärung der bisherigen widerspruchsvollen Ergebnisse und um eine Antwort auf die Frage, ob und wie die Kristallstruktur dünner Metallschichten von der Art der Unterlage, auf welche sie aufgetragen werden, abhängt.

Die Metallschichten wurden entweder durch Kathodenzerstäubung oder durch thermische Zerstäubung, in beiden Fällen im Hochvakuum, erhalten.

In Fig. 1 ist die Röhre, in welcher die Schichten durch Kathodenzerstäubung erhalten wurden, abgebildet. Die Röhre war durch die Röhre R mit einem Pumpenaggregat verbunden und entsprechend ausgepumpt. P bedeutet eine mit Platindrähten versehene Handhabe aus

---

* Phys. Rev. **29**, 352, 1927.

** l. c.

Glas, in welcher man die Folie, auf der die Metallschicht niedergeschlagen werden soll, befestigt. Um die Folien ohne Schwierigkeit wechseln zu können, befindet sich die Handhabe auf einem Glasschliff *N*. In dem oberen Schliff ist die Elektrode *B* eingeschmolzen, die die Kathode der Vakuumröhre bildet. Am Ende der Kathode ist die Metallfolie *K* befestigt, welche zerstäubt werden soll; in einem Nebenrohr ist die Anode *A* eingeschmolzen.

Fig. 2 stellt das Pyrexrohr, in dem die thermisch zerstäubten Schichten erhalten wurden, dar. Dies Rohr war durch das Nebenrohr *R* mit den Pumpen verbunden. Auf Metallstäben S_1, die gleichzeitig zur

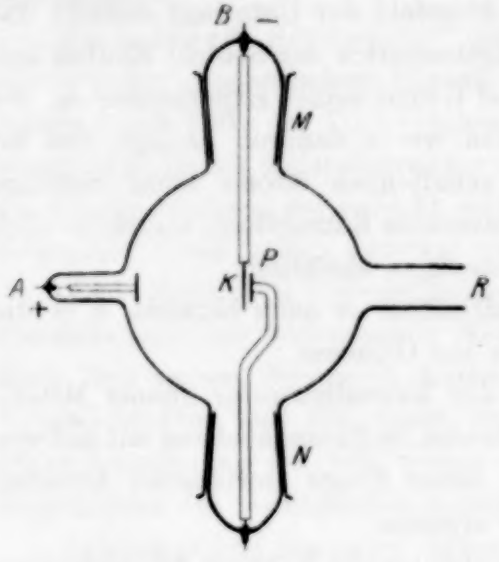


Fig. 1.

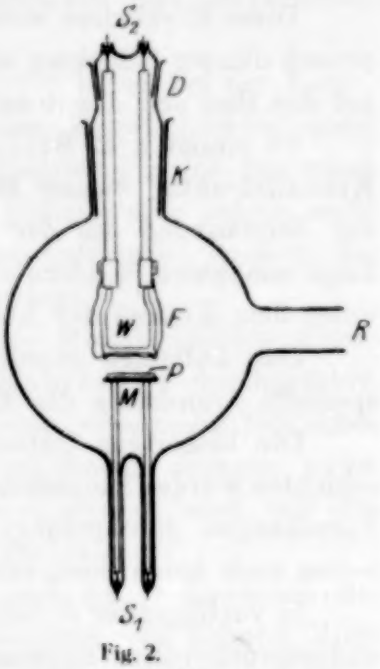


Fig. 2.

Stromzuführung dienen, befindet sich die Platinfolie *M*, und auf ihr die Platte *P*, auf welche das Metall niedergeschlagen werden soll. Die Platinfolie dient gleichzeitig zum Entgasen der Unterlage; der Heizstrom wird durch die Drähte S_1 zugeführt. In einem Doppelschliff *K D* befindet sich auf einem entsprechenden Handgriff der zur Zerstäubung bestimmte Draht. Er ist auf einen Quarzrahmen aufgewickelt, der an zwei in dem oberen Schliff *D* eingeschmolzenen Drähten S_2 befestigt ist. Um eine Metallschicht von möglichst gleichförmiger Dicke zu erhalten, wird der Rahmen *W* samt Draht *F* im Schliff *D* gedreht.

Große Aufmerksamkeit wurde der vollständigen Entgasung der als Unterlage dienenden Metallplatte zugewendet; wie gesagt, befand sie sich

auf einem breiten Platinband, das mittels des elektrischen Stromes bis zur Temperatur 700 bis 800° C im Hochvakuum erhitzt wurde.

Der zur Zerstäubung dienende Draht wurde ebenfalls vor der Zerstäubung entsprechend erhitzt.

Die bisherigen Forscher haben zu wenig darauf geachtet, daß eine dünne Gasschicht den Effekt bedeutend beeinflussen und die spezielle Rolle der Unterlage vollständig verändern kann. Die auf die beschriebene Weise erhaltenen Schichten waren 7 bis 18 mμ dick, ganz durchsichtig und hatten eine blanke Spiegelfläche. Die angenäherte Dicke wurde mittels einer von Féry* angegebenen Methode gemessen, nach der zwischen der Schichtdicke und der als Logarithmus $\frac{J_0}{J}$ gemessenen optischen Dichte (wobei J_0 die Intensität des einfallenden, J die des durch die Schichtdicke a durchgegangenen monochromatischen Lichtes bedeutet) folgende Abhängigkeit besteht:

$$D = \lg \frac{J_0}{J} = \frac{1}{k} a.$$

Hier ist k ein von dem Metall abhängiger Faktor. Wenn D aus mikrophotometrischen Messungen bekannt ist, kann die Schichtdicke a berechnet werden.

Als Unterlagen, auf denen Metalle zerstäubt wurden, dienten geschmolzener und kristallinischer Quarz, senkrecht zur Hauptachse geschnitten, Glimmer und quasi-einkristallinisches Aluminium, welches durch entsprechendes Auswalzen erhalten wurde, wobei das Resultat des Auswalzens röntgenographisch festgestellt wurde. Selbstverständlich wurden die Platten vor der Einführung ins Vakuum aufs sorgfältigste gereinigt. Jede Unterlage wurde vor dem Auftragen der Metallschicht röntgenographisch untersucht. Nach beendeter Untersuchung der dünnen Metallschicht wurde das Metall wieder abgewaschen (was oft ziemlich schwierig war) und die Unterlage nochmals mit Röntgenstrahlen untersucht.

Die Anwendung der Debyeschen Methode zur Untersuchung dünner Metallschichten ergab keine Resultate; infolge zu kleiner Schichtdicke traten keine Beugungsringe auf.

Die Methode der selektiven Reflexion führte zu positiven Ergebnissen. Als Röntgenstrahlenquelle diente eine Siegbahnsche Gasröhre mit Kupferantikathode, bei einer Spannung von 80000 V und der Stromstärke von 10 bis 20 mA.

* Journ. de phys. **9**, 38, 1928.

Die Metallplatte wurde auf dem Spektrographen in derselben Weise befestigt, wie man es mit einfachen Kristallen tut, wenn das Braggsche Verfahren angewendet wird.

Die erhaltenen Aufnahmen geben eine eindeutige Antwort auf die gestellte Frage. Aufnahme 1 (Fig. 3) stellt das mit einer reinen Quarzplatte erhaltene Spektrum dar, Aufnahme 2 (Fig. 3) das Spektrum derselben Quarzplatte, auf der eine etwa 10 mμ dicke, durch Kathodenzerstäubung erhaltene Platinschicht niedergeschlagen ist. Auf Aufnahme 2 (Fig. 3) tritt außer den der Reflexion vom Quarz entsprechenden Linien noch eine diffuse Linie auf, die verschwindet, wenn der Metallanflug weggewaschen wird. Das Auftreten dieser Linie zeigt vor allem, daß die dünne Metallschicht Kristallstruktur hat; außerdem beweist es, daß die reflektierende Oberfläche regelmäßig ist. Der der Mitte der Schwärzungslinie entsprechende Reflexionswinkel Θ gibt, wenn die Wellenlänge der Röntgenstrahlen bekannt ist, aus der Braggschen Formel den Abstand d der reflektierenden Netzebenen,

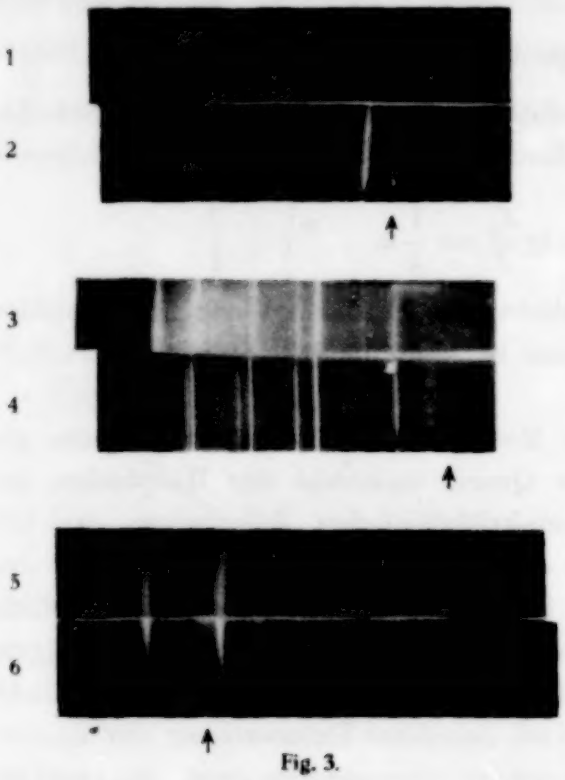


Fig. 3.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta} = 2{,}28 10^{-8} \text{ cm}.$$

Wenn man annimmt, daß die Gitterkonstante des Pt unverändert bleibt, d. h. a gleich $3{,}93 \cdot 10^{-8}$ cm ist, so erkennt man, daß der oben gefundene Wert für d der Entfernung der Ebenen (111) entspricht,

$$d = 2{,}27 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Die Übereinstimmung ist befriedigend, besonders da die gemessene Linie sehr verwaschen ist.

Hieraus kann man schließen, daß in der untersuchten Schicht die Richtung [111] senkrecht zur Unterlage liegt.

Die Aufnahme 3 (Fig. 3) und 4 (Fig. 3) geben das Reflexionsspektrum einer reinen Glimmerplatte und einer auf Glimmer ebenfalls durch Kathoden-

zerstäubung niedergeschlagenen Platinschicht. Die Linie, welche nur auf Aufnahme 4 auftritt, entspricht, wie im Falle von Quarz als Unterlage, der Reflexion von einer (111)-Netzebene des Platin-Raumgitters.

Die Aufnahmen 5 (Fig. 3) und 6 (Fig. 3) stellen das Reflexionsspektrum von reinem quasi-einkristallinischen Al und Aluminiumplatte mit darauf durch Kathodenzerstäubung niedergeschlagenem Platin dar. Auch in diesem Falle erhält man Reflexion von derselben Netzebene (111) im Platin.

Wie man jedoch aus den Aufnahmen 2, 4, 6 ersieht, ändert sich das Aussehen der Reflexionslinie von der Kristallebene (111) bedeutend bei

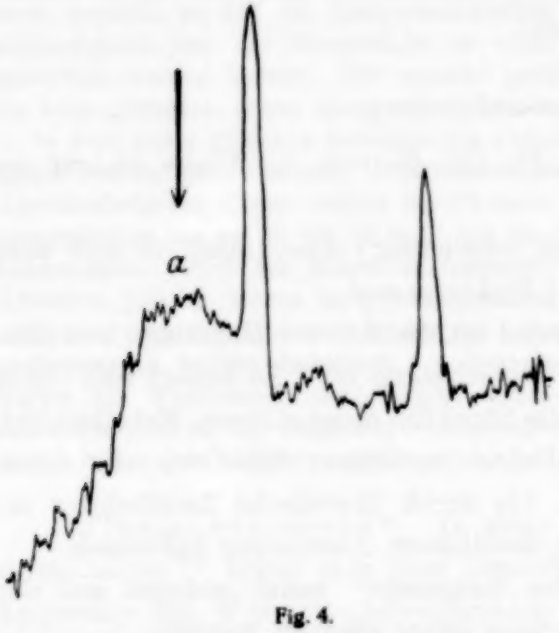


Fig. 4.

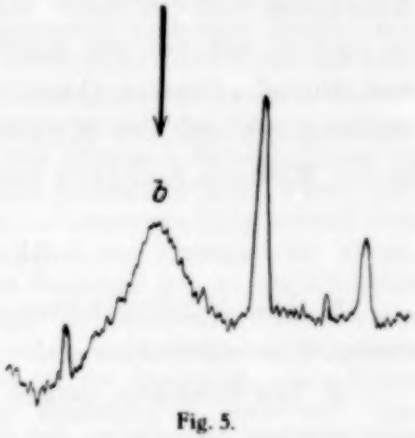


Fig. 5.

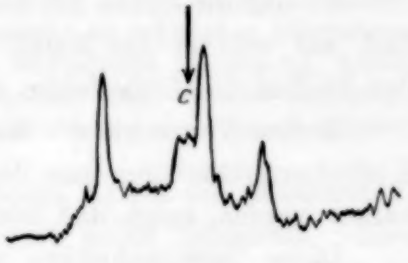


Fig. 6.

der Änderung der Unterlage, auf welcher das Pt zerstäubt wird. Im Falle von Quarz zeigt die niedergeschlagene Schicht zwar deutliche Kristallstruktur, aber es tritt starke Dispersion der Richtung [111] auf — die Linie ist sehr verwaschen, da die Anordnung nicht vollkommen ist. Beim Glimmer ist die Dispersion in derselben Richtung kleiner, die Linie ist viel schärfer, die Anordnung regelmäßiger. Auf quasi-einkristallinischem Al als Unterlage ist die Anordnung noch regelmäßiger, die Linie noch schärfer. Besonders deutlich zeigen diese Steigerung die entsprechenden Mikrophotometerkurven, die die Intensitätsverteilung der auf die Platte fallenden Strahlen geben. Die Maxima *a* (Fig. 4), *b* (Fig. 5), *c* (Fig. 6) der Kurven entsprechen den Pt-Linien der Aufnahmen 2, 4, 6.

Man sieht, daß das Maximum *c* viel schärfer ist als die Maxima *a*, *b*. Die Kurven zeigen unzweideutig den Einfluß der Unterlage auf die Anordnung in der Schicht des zerstäubten Metalls.

Außerdem wurden Untersuchungen mit thermisch erhaltenen Schichten von Kupfer und Nickel ebenfalls mittels der Braggschen Methode (die Debyesche Methode ergab auch hier keine Resultate) durchgeführt. Die Kristalle sind hier größer als in den oben erwähnten durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Schichten, weil die Temperatur der Unterlage höher ist. In den thermisch erhaltenen Schichten tritt die regelmäßige Anordnung viel deutlicher auf, vielleicht ist einer der Gründe dafür darin zu suchen, daß vor der Zerstäubung die Unterlagen gut erhitzt wurden und die adsorbierten Gase keinen Einfluß auf den Effekt hatten. Der Widerspruch mit den Kahlerschen Ergebnissen muß von einem Fehler in der Methode Kahlers stammen.

Zusammenfassung.

1. Die Metallschichten von Pt, Cu, Ni von der Dicke einiger mμ weisen Kristallstruktur auf.

2. Die Schichten zeigen ganz regelmäßige Anordnung, es tritt aber eine gewisse Dispersion der [111]-Richtung auf.

3. Auf die Größe der Dispersion ist die Art der Unterlage von Einfluß, auf welcher das Metall niedergeschlagen ist. Es äußert sich darin der Einfluß des Außenfeldes auf die Struktur einer dünnen Metallschicht.

4. Der Vergleich der Kristallstruktur dünner Schichten, die durch Kathodenzerstäubung, mit denen, die durch thermische Zerstäubung erhalten werden, zeigt, daß letztere deutlichere Anordnung aufweisen.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt; unter anderen soll der Einfluß der Temperatur der Unterlage näher studiert werden.

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski bin ich für die Stellung des Themas und für die Leitung der Arbeit zu herzlichstem Dank verpflichtet.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Konzentrationsmessungen an einatomigem Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

Von **Erwin Wrede** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1929.)

Für die zur Messung benutzte Diffusionsmethode diente folgendes als Grundlage. Zwei abgeschlossene Gasräume seien durch eine sehr kleine Öffnung verbunden. Wird in dem einen Gasraum eine Dissoziation von Molekülen zu Atomen erzeugt, während in dem anderen Gasraum nur schnelle Wiedervereinigung erfolgt, so muß sich für den strömungslosen Zustand im Gleichgewicht eine Druckdifferenz einstellen. Aus dem Verhältnis der beiden Drucke ergibt sich nach einer abgeleiteten Formel die gesuchte Atomkonzentration. Dieser Druckeffekt erwies sich als sehr geeignet für Konzentrationsmessungen. — Bei den Messungen an atomarem Wasserstoff wurden Bedingungen für eine genaue Reproduzierbarkeit der Konzentrationswerte erreicht, so daß die Atomkonzentration in dem benutzten Entladungsrohr in Abhängigkeit von der Stromstärke in einer genau reproduzierbaren Kurve aufgezeichnet werden konnte. Für manche praktisch vorkommende Fälle erweist sich die reine Diffusion schon allein als ausreichendes Mittel zum Transport der Atome. — In dem unter üblichen Bedingungen aktivierten Stickstoff gelingt der Nachweis einiger Prozent freier Atome. Stoßfunkenentladungen im verdünnten Gase mit den charakteristischen Eigenschaften des Funkens führen zu einer Steigerung der Atomkonzentration bis zu 30 bis 40 %. Als Hindernis für die Gewinnung einer hohen Konzentration wird ein Rekombinationseffekt der Entladung nachgewiesen. Das Erlöschen kleiner, wegen ihrer katalytischen Wirkung glühender Staubteilchen ergibt einen brauchbaren Indikator für die Lebensdauer der Atome. Einige Reaktionserscheinungen werden diskutiert. — Sauerstoff zerfällt im schwachen Glimmstrom stärker als Wasserstoff, doch ergibt wachsende Stromdichte gleichzeitig wieder Rekombination, so daß Stoßfunkenentladungen vorteilhaft sind. Es wird begründet, warum unter den benutzten Bedingungen keine Anreicherung von Ozon stattfindet.

Effusionsversuche*. In einer früheren Arbeit mit Wasserstoffatomstrahlen** ergab sich eine bemerkenswert große Intensität. Eine Apparatur für Wasserstoffatomstrahlen mit der Ausströmung des Gases durch eine enge Austrittsöffnung ins Hochvakuum ist ohne weiteres geeignet, nach der Effusionsmethode nach Graham und Bunsen***, bei der die umgekehrt proportionale Abhängigkeit der ausströmenden Gewichtsmenge von der Wurzel aus dem Molekulargewicht benutzt wird, die Atomkonzentration im Atomstrahl zu liefern. Strömen durch die Öffnung

* Diese Versuche blieben seinerzeit unveröffentlicht. Da vielleicht einige Ergebnisse von allgemeinerem Interesse sein dürften, bringen wir einen kurzen Bericht an dieser Stelle.

** ZS. f. Phys. **41**, 569, 1927.

*** Graham, Phil. Trans. **136**, 573, 1846. Bunsen, Gasometrische Methoden. Braunschweig 1877, S. 185—189; vgl. auch die Anwendung dieser Methode von M. Knudsen für Verdampfungsgeschwindigkeiten usw.

konstante Gewichtsmengen Wasserstoff einmal ohne, ein anderes Mal mit Dissoziation hindurch, so stellen sich im stationären Zustand in den beiden Fällen wegen des verschiedenen Molekulargewichtes verschiedene Drucke hinter der Öffnung ein. Für diesen Fall der Effusion gilt für die Atomkonzentration dieselbe Formel, die weiter unten für die später benutzte Diffusionsmethode abgeleitet wird. Es ergaben sich für die damaligen Atomstrahlversuche unter den beschriebenen Versuchsbedingungen bei vorsichtiger Abschätzung der unten angegebenen Fehlerquellen 50 bis 60 % Atome im Atomstrahl. Die Bedingung molekularer Effusion war genügend erfüllt, denn die pro Sekunde ausströmende Volumenmenge blieb im Druckbereich von 0,05 bis 0,02 mm annähernd konstant.

Dieses Ergebnis wurde gesichert durch zwei andersartige Versuche.

1. Durch innere Versilberung eines Teilstückes des Ausströmungsrohres wurden alle Atome auf dem Wege zum Spalt abgefangen. Dann ergab die Einschaltung der Entladung keinen so stark geänderten stationären Druck wie im Atomstrahlversuch.

2. Als weitere unabhängige Kontrolle wurde etwa auf halbem Wege zwischen Entladung und Ausströmungsspalt ein innen versilbertes U-Rohr mit einem Kalorimetergefäß zwischengeschaltet und die abgegebene Rekombinationswärme gemessen. Hierbei wurde offenbar, daß selbst bei einem Abstand von 42 cm zwischen Entladung und Ausströmungsspalt die Diffusion im Vergleich zur Strömung eine überwiegende Menge Atome zum Spalt hin lieferte. Der auf dem Wege von Erzeugung zum Spalt in der Zeit der mittleren Lebensdauer der Atome zu durchströmende Raum betrug etwa ein Viertel des Gesamtvolumens des Ausströmungsrohres. Da nur die reine Strömung in die Rechnung einging, war es notwendig, die Störung der Diffusion durch Vorschaltung einer ein Druckgefälle erzeugenden Verengung zu beseitigen. Anderenfalls wurde eine 50fach zu große Wärmemenge im Kalorimeter abgegeben. Dann ergab sich unter der Annahme einer Dissoziationsarbeit von 100 000 Kalorien pro Mol Wasserstoff * bei bekannter Durchströmungsmenge eine Atomkonzentration von 70 bis 80 % im Kalorimetergefäß.

In ähnlicher Weise wurde inzwischen die Effusionsmethode auch in einigen neueren Arbeiten für Messungen des Dissoziationsgrades benutzt **. Bei Entladungsrohren angewandt, ist die Effusionsmethode und auch eine rein manometrische, von W. H. Crew und E. O. Hulburt *** benutzte Methode in ihrem Anwendungsbereich verhältnismäßig begrenzt. Inkonstanz der durchströmenden Gasmenge und der Temperatur des Rohres, mangelnde molekulare Effusion, Entstehung eines Druckgefälles durch die Entladung, Gasabgabe oder Gasadsorption an den Elektroden und Rohrwänden, un-

---

* E. Witmer, Phys. Rev. **28**, 1223, 1926; G. H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1926.

** H. Weide und F. R. Bichowsky, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2529, 1926; F. R. Bichowsky und L. C. Copeland, ebenda **50**, 1315, 1928; Th. De Vries und W. H. Rodebush, ebenda **49**, 656, 1927.

*** W. H. Crew und E. O. Hulburt, Phys. Rev. **30**, 124, 1927.

genaue Temperaturbestimmungen usw. und Rückdiffusion des ausströmenden Gases bedingen mehr oder weniger große Fehler. Zudem sind meist lange Zeiten des Druckausgleiches erforderlich.

Es wurden daher später die weiteren Versuche mit einer rein statischen Diffusionsmethode* ausgeführt. Diese ist selbst bei größeren Druckschwankungen des zu untersuchenden Gases prinzipiell noch anwendbar.

Theoretisches. Es seien zwei abgeschlossene Gasräume durch eine Öffnung verbunden, deren Dimensionen genügend klein gegen die mittlere freie Weglänge des Gases sind, so daß eine gegenseitige Störung der Teilchen im Bereich der Öffnung zu vernachlässigen ist. Findet in dem einen Gasraum z. B. durch eine elektrische Gasentladung eine Dissoziation der Moleküle zu freien Atomen statt, während in dem anderen Gasraum alle durch die Öffnung hindurchdiffundierenden Atome, sei es durch natürliche kurze Lebensdauer, sei es durch Vorhandensein geeigneter Katalysatoren, ohne Adsorption wieder rekombinieren, so muß sich im Gleichgewicht, wenn in beiden Richtungen gleiche Gewichtsmengen durch die Öffnung hindurchgehen, ähnlich wie beim thermischen Molekulardruck nach Reynolds und Knudsen**, eine Druckdifferenz auf beiden Seiten der Öffnung einstellen. Im stationären Gleichgewicht diffundieren also gleiche Gewichtsmengen bei verschiedener Teilchenzahl und verschiedenem Molekulargewicht in entgegengesetzten Richtungen durch die Öffnung, und zwar von der einen Seite nur undissoziierte Moleküle mit dem Molekulargewicht M_0 bei dem dort herrschenden Drucke p_0 und der Temperatur T_0, von der Gegenseite ein Gemisch aus Atomen und unveränderten Molekülen mit den beiden Molekulargewichten M_1 und M_0, den Partialdrucken p_1 und p_2 und der Temperatur T_E. Da die durch eine sehr kleine Öffnung hindurchdiffundierende Gewichtsmenge eines Gases proportional dem Drucke und der Wurzel aus dem Molekulargewicht und umgekehrt proportional der Wurzel aus der Temperatur ist***, wobei in unserem Falle alle sonstigen Faktoren wegen Konstanz auf beiden Seiten herausfallen, gilt für die

* Anm. b. d. Korrektur. Zu der durchaus irreführenden Anmerkung in der Arbeit von P. Harteck, ZS. f. phys. Chem. **139**, 98, 1928, muß gesagt werden, daß die Benutzung dieses Prinzips zur Konzentrationsmessung erst nach dessen mündlicher Mitteilung an die Herren K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, die zuerst im März 1927 erfolgt war, von seiten des letzteren in Angriff genommen wurde.

** M. Knudsen, Ann. d. Phys. **31**, 205 und 633, 1910; **33**, 1435, 1910; **83**, 797, 1927.

*** Vgl. Derselbe, ebenda **28**, 999, 1909.

strömungslose gegenseitige Diffusion durch die Öffnung folgende Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{p_0\sqrt{M_0}}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_1\sqrt{M_1}}{\sqrt{T_E}} + \frac{p_2\sqrt{M_2}}{\sqrt{T_E}},$$

wobei die Summe der beiden Partialdrucke

$$p_1 + p_2 = p_E$$

den zu messenden Gesamtdruck auf der Entladungsseite bildet. Durch Eliminierung von p_2 ergibt sich

$$\frac{p_1}{p_E} = \frac{1 - \frac{p_0}{p_E}\sqrt{\frac{T_E}{T_0}}}{1 - \sqrt{\frac{M_1}{M_0}}}$$

oder im Falle des Wasserstoffs

$$\frac{p_1}{p_E} = \frac{1 - \frac{p_0}{p_E}\sqrt{\frac{T_E}{T_0}}}{0{,}293}$$

für das Verhältnis des Partialdruckes der Atome zum Gesamtdruck oder mit 100 multipliziert für die Atomkonzentration in Prozent.

Methodisches. Es hat sich gezeigt, daß die Anwendung dieses Druckeffektes als Methode zur Messung der Atomkonzentration vor der Effusionsmethode viele Vorteile bietet. Alle die oben erwähnten Störungen können hier unschwer unwirksam gemacht werden. Ferner ist selbst für eine Apparatur, bei der in der für eine Messung erforderlichen Zeit Druckschwankungen auftreten, die Diffusionsmethode noch brauchbar. In solchem Falle sind die beiden Drucke p_0 und p_E in zwei Manometern gleichzeitig zu messen, was auch sonst immer empfehlenswert erscheint. Durch Zwischenschalten eines passenden Strömungswiderstandes in den Meßzweig für p_E an richtiger Stelle (es dürfen keine Atome dorthin gelangen) ist zu erreichen, daß für beide Manometer die Geschwindigkeit des Druckausgleiches entsprechend dem Produkt aus Volumen $\times$ Strömungswiderstand gleich wird. Dann muß der Quotient $\frac{p_0}{p_E}$ auch bei Druckschwankungen im Entladungsrohr noch die richtige Atomkonzentration ergeben.

Damit der wirkliche Druck des dissoziierten Gases gemessen wird, ist es wichtig, daß in dem Verbindungsrohr zu demjenigen Manometer, das den Druck p_E anzeigt, der Dissoziationsgrad in einem genügend weiten und langen Rohr allmählich auf Null absinken kann, da sonst der Molekulargewichtsdruck auch hier wirksam ist und der Druck p_E immer zu klein gemessen wird.

Wie man an Gleichung (2) sieht, können ungenau kontrollierbare Temperaturdifferenzen eine störende Rolle spielen. Besonders bei Kapillaren und Kanälen ergibt jedes Temperaturgefälle in der Längsrichtung einen Zusatzdruck und somit meist eine scheinbar größere Atomkonzentration. Es ist daher wünschenswert, eine solche Anordnung zu wählen, in der möglichst überhaupt kein Temperatureffekt auftritt. Von vornherein günstig verhalten sich Loch- oder Spaltöffnungen ohne nennenswerte Kanallänge. Wegen des Fehlens einer Längsdimension und wegen des stetigen Überganges von Gas- zu Wandtemperatur* kann in diesem Falle nur eine solche Temperaturdifferenz einen thermischen Molekulardruck hervorrufen, die in der Entfernung der mittleren freien Weglänge des Gases vor und hinter der Öffnung auftritt. Ein solches Temperaturgefälle ist wegen des sehr schnellen Wärmeausgleiches in dem verdünnten Gase naturgemäß meist sehr klein und ergab unter den gegebenen Versuchsbedingungen, wie Kontrollmessungen mit undissoziiertem Stickstoff und Neon zeigten, keinen merklichen Effekt.

Die praktisch auszuführende Meßanordnung hat drei Hauptbedingungen zu erfüllen:

1. Entweder genau kontrollierbare Temperaturdifferenzen oder Eliminierung derselben durch Lochöffnung.

2. Möglichst ideale Erfüllung der Verhältnisse der molekularen Strömung, d. h. zu vernachlässigende gegenseitige Störung der Gasmoleküle im Bereich der Öffnung, also kleinste Öffnung.

3. Bei möglichst kleiner Öffnung noch genügend Gasdurchlässigkeit, damit der Druckausgleich im Manometer nicht allzu lange dauert, also viele kleine Löcher oder auch eine enge Spaltöffnung. Letztere ist leichter realisierbar.

Bei größerer Lochzahl wird das Verhältnis zwischen Lochfläche und Wandfläche eine gewisse Grenze nicht überschreiten dürfen, da sonst die Kleinheit des Einzelloches kompensiert werden würde. Eine Theorie einer Sieböffnung oder porösen Wand ist noch nicht gefunden.

Versuchsanordnung. Für die Meßapparatur wurden als feine Öffnung Glasspalte benutzt, wie sie in der früheren Arbeit für Atomstrahlen** hergestellt wurden. Es gelang nach der beschriebenen Methode die Herstellung bis auf 0,01 mm Spaltbreite, ohne daß die Kanallänge die Breite sehr wesentlich überschritt. Die Hauptschwierigkeit der Her-

* Vgl. auch R. Seeliger und H. Straehler, Phys. ZS. **28**, 894, 1927.
** ZS. f. Phys. **41**, 569, 1927.

stellung lag bei den sehr engen Dimensionen mehr im Reinigen als im Schleifen selbst. Aus diesem Grunde wurden Spalte von 0,02 mm für die Messung benutzt.

Die Konzentrationsmessungen an allen Gasen wurden in ein und demselben Woodschen Entladungsrohr mit einer Rohrweite von etwa 25 mm und einer Länge von 3 m ausgeführt. Der mittlere Teil des Rohres ragte mit der dort angebrachten Meßanordnung in ein Wasserbad hinein. Vorversuche in Wasserstoff mit Kapillaren und gläsernen Kanälen, deren Effekte von derselben Größenordnung wie die der späteren Messungen waren, führten zur schließlichen Benutzung von Glasspalten in der Anordnung, wie sie Fig. 1 zeigt.

Die Apparatur war so eingerichtet, daß eine Effusions- und eine Diffusionsanordnung gleichzeitig arbeiten und in ihren Ergebnissen verglichen werden konnten. Außerdem befand sich eine zweite Diffusionsanordnung in einem Ansatzrohr in etwas größerer Entfernung von der Entladung, um einen Anhalt zu geben über den Einfluß von Temperatur, Diffusion und Lebensdauer. Es bedeutet E das Entladungsrohr. Die Diffusionsspalte D mit etwa 0,02 mm Spaltbreite und 3 bis 4 mm Länge waren, wie in der Figur zu sehen ist, mit Tellereinschmelzungen angesetzt. Der Effusionsspalt Ef führte zu einer weiten Hochvakuumleitung Hv. In dieser betrug der Druck etwa $^1/_{100}$ des Druckes im Entladungsrohr. Hinter den beiden Diffusionsspalten D befanden sich zur Förderung der Rekombination bei gleichzeitiger Ableitung der Rekombinationswärme als Katalysatoren K Metalleinsätze. Für Wasserstoff wurden mit Platinschwarz überzogene Aluminiumstäbe, für Stickstoff auch Kupferstäbe, teils anoxydiert, als Katalysatoren benutzt. In diese konnten in einer Bohrung Glasthermometer eingeführt werden. M_1, M_2 und M_3 sind die Zuleitungen zu drei Mc Leod-Manometern.

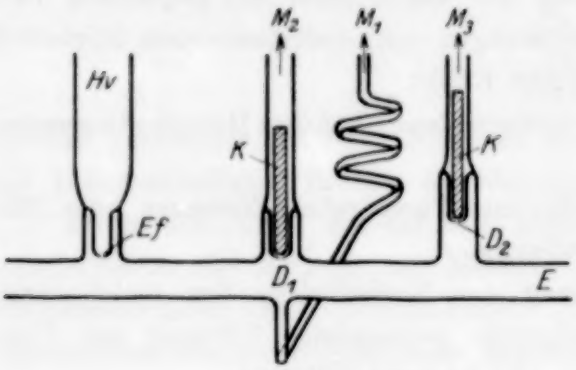


Fig. 1.

Zur genauen Regulierung der das Entladungsrohr durchströmenden Gasmenge wurden alle veränderlichen Ventile vermieden. Das Gas strömte aus einem Vorraum mit einer verhältnismäßig hohen Drucksäule, die Drucke bis zu einer Atmosphäre als Vordrucke erlaubte, durch eine sehr lange in einem Temperaturbad befindliche Kapillare in das Entladungsrohr ein. So konnte bei genügender Regulierungs-

möglichkeit die durchströmende Gasmenge leicht auf einige Promille konstant gehalten werden.

Für die meisten Versuche mit Wasserstoff wurde ein Kippscher Gasentwickler unter verminderten Druck gesetzt. Der ganze Kippsche Apparat konnte evakuiert werden, soweit es der flüssige Inhalt erlaubte. Der Enddruck wurde dann bestimmt durch Regulierung des Druckes des in das obere Steiggefäß hineingelassenen reinen Wasserstoffs. Mit dieser Anordnung blieb der Vordruck vor dem Entladungsrohr bei Abwesenheit von Schwankungen der Temperatur des Arbeitsraumes nach einiger Zeit nahezu völlig konstant.

Über die Eigenschaften des atomaren Wasserstoffs ist eine zusammenfassende Darstellung von K. F. Bonhoeffer* gegeben worden. Bei atomarem Wasserstoff, der als einfachst gebautes Element ein häufiger Gegenstand des Experimentierens war, machte sich der Mangel einer bequem anzuwendenden Methode zur Messung der Konzentration oft bemerkbar. Man war meist auf eine rohe Abschätzung aus allgemeineren Erfahrungen angewiesen. Das spektroskopische Bild in einem Entladungsrohr nach Wood **, das oft fast ausschließlich Atomlinien zeigt, zusammen mit der Tatsache, daß die ersten Anregungsstufen von Atom und Molekülspektrum sich nur um etwa 15 % unterscheiden, legt es nahe, völlige Dissoziation anzunehmen. Insbesondere nach den Versuchen von Bonhoeffer*** und bei der bekannten Schwierigkeit, daß Zweierstöße wegen Erhaltung von Energie und Impuls keine Rekombination ergeben****, wenn nicht in seltenen Fällen besondere Bedingungen †, zufällig günstige Lage der Anregungsniveaus und eventuell auch vorher erreichte metastabile Zustände einen Einfluß elektrischer Felder usw. Energieumsatz ermöglichen ††, durfte man sicher sein, daß leicht hohe Atomkonzentrationen auftreten können. Die lange Lebensdauer ††† zusammen mit der aus

---

* K. F. Bonhoeffer, Ergebn. d. exakten Naturw., S. 201—230, 1927. Berlin, Julius Springer.

** R. W. Wood, Phil. Mag. **42**, 729, 1921; **44**, 538, 1922. Proc. Roy. Soc. **97**, 455, 1921; **102**, 1, 1922.

*** K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **113**, 199, 1924; **116**, 391, 1925. ZS. f. Elektrochem. **31**, 521, 1925.

**** L. Boltzmann, Gastheorie II, Leipzig 1912; K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **8**, 132, 1922; M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 415, 1925; Ann. d. Phys. **76**, 255, 1925.

† M. Polanyi und E. Wigner, ZS. f. Phys. **33**, 429, 1925; J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, bes. Kap. 8, § 3. Berlin, Julius Springer, 1926.

†† Vgl. auch H. Schüler und K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **35**, 477, 1926.

††† K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **113**, 199, 1924; H. Senftleben, ZS. f. Phys. **33**, 871, 1925; J. Kaplan, Phys. Rev. **29**, 920, 1927; **30**, 639, 1927.

Elektronenstoßversuchen* erschlossenen Ergiebigkeit des Zerfalles mit einsetzender Ionisierung, was wohl der Ionenreaktion $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ zuzuschreiben ist**, fordern das geradezu. Demnach sollten, wie auch die Messungen zeigten, unter sauberen Verhältnissen schon bei geringen Stromdichten höhere Atomkonzentrationen auftreten.

Entsprechend der durch die früheren Erfahrungen von Wood und Bonhoeffer erhärteten Erkenntnis, daß offenbar schon geringe Bruchteile monomolekularer Schichten erhebliche katalytische Wirkungen hervorrufen, wurde auf die Reinigung des Entladungsrohres besondere Sorgfalt verwandt. Nach Benutzung von Chromschwefelsäure, um Fettschichten zu entfernen, wurde durch Auswaschen mit $^1/_2$- bis 2 proz. Flußsäure eine neue Glasoberfläche erzeugt. Ebenfalls wurde auf frische Katalysatoren geachtet. Wenn dies sehr sorgfältig gemacht wurde, zeigte sich die Reproduzierbarkeit der Atomprozente bei gleicher Stromdichte nur von der Qualität des für die letzten Auswaschungen benutzten destillierten Wassers abhängig. Mehrere Stunden Brenndauer nach dem Auswaschen wirkten wohl durch Entfernung der letzten Bestandteile der Luft usw. ebenfalls reinigend.

Die Konzentrationsmessungen wurden bei Drucken von 0,125 bis 0,175 ausgeführt. Dieser Druckbereich lag für die Meßgenauigkeiten der vorhandenen Manometer und auch für das Verhältnis zwischen Spaltbreite und freier Weglänge besonders günstig. Dadurch, daß mit konstanter Durchströmungsmenge gearbeitet wurde und die Ausströmung nach der Effusionsmethode durch den Effusionsspalt *Ef* in Fig. 1 stattfand, ergab es sich von selbst, daß der Druck p_0 hinter dem Spalt annähernd konstant blieb und infolgedessen die hindurchdiffundierende Menge ebenfalls dieselbe blieb. Im Falle, daß die Effusionsmethode exakt arbeitete, hätte der Druck p_0 hinter dem Diffusionsspalt D_1 konstant sein müssen. Geringe Druckerhöhungen zeigten jedoch, daß noch nach längerer Zeit die Entladung eine Gasabgabe verursachte, die bis 15 % Atome vortäuschen konnte. Es ist dies ein Beweis dafür, wie vorsichtig man mit Genauigkeitsangaben über die Effusionsmethode*** sein muß. Fig. 2 zeigt die er-

---

* H. D. Smyth, Phys. Rev. **25**, 452, 1925. R. T. Hogness und E. G. Lunn, Phys. Rev. **26**, 44, 1925. H. Kallmann und M. A. Bredig, ZS. f. Phys. **34**, 736 1925; **43**, 16, 1927. K. E. Dorsch und H. Kallmann, Naturw. **15**, 788, 1927, Nr. 38; ZS. f. Phys. **44**, 565, 1927. A. L. Hughes und A. M. Skellet, Phys. Rev. **30**, 11, 1927.

** Z. Bay und W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 250, 1928.

*** Die Abgrenzung der Fehler in der Arbeit von Bichowsky und Copeland, l. c., ist sicher falsch.

haltene Atomkonzentration in Abhängigkeit von der Belastungsstromstärke bei Gleichstrom und einem Drucke p_0 von etwa 0,130 mm Hg. Die gestrichelte Kurve gibt den ungefähren Verlauf der durch die Effusion erhaltenen Konzentration.

Geringere Drucke zeigten einen flacheren Anstieg der Atomkonzentration, doch wurden genauere Messungen der Druckabhängigkeit der Atomkonzentration zurückgestellt, da dieses eine genaue Feststellung der Abhängigkeit des Diffusionsdruckes von Spaltbreite und freier Weglänge erfordert hätte. Eine solche Untersuchung scheint kompliziert, da solche Öffnungen die Konzentration in ihrer näheren Umgebung etwas verändern. Für die genaueren Messungen betrug die Spaltbreite 0,02 mm. Weitere Spalte ergaben naturgemäß etwas kleinere Konzentrationen *.

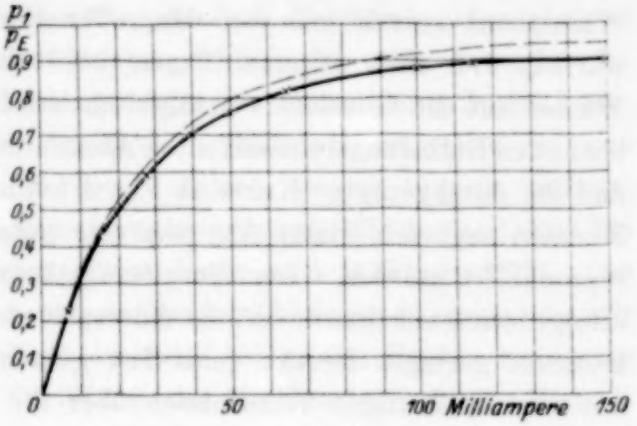


Fig. 2.

Versuche mit Wechselstrom und Frequenzänderung zwischen 50 u. 10000 Per./sec, deren Kurven wegen des Unterschiedes der geometrischen und arithmetischen mittleren Stromwerte, diskontinuierlicher Entladungen usw. flacher lagen, gaben wegen Unähnlichkeit der Charakteristiken der verschiedenen Stromquellen keine eindeutigen Resultate.

Der benutzte Wasserstoff wurde teils in dem durch Auspumpen luftfrei gemachten Kippschen Gasentwickler mit anschließenden Waschflaschen erzeugt, teils aus verdampfendem flüssigen Wasserstoff gewonnen. Für die erhaltene Atomkonzentration machte das keinen Unterschied. Bevor das Gas durch eine wenig durchlässige Kapillare in das Entladungsrohr einströmte, wurde es stets, auch der später untersuchte Stickstoff und Sauerstoff, unter den benutzten Vordrucken von etwa $^1/_2$ bis $^1/_4$ Atm. bei sehr langsamer Durchströmung in einem U-Rohr mit flüssiger Luft bzw. flüssigem Stickstoff ausgefroren. Unter sauberen Bedingungen zeigte sich die Kurve in Fig. 2 bis auf die Meßgenauigkeit der Druckmessungen reproduzierbar, und dieses selbst nach Wochen und Monaten bei unveränderter Apparatur oder sogar nach umfangreichen Reparaturen und Neubauten. Es mußten jedoch zwei Bedingungen erfüllt werden.

* Vgl. hierzu den kurzen Vorbericht, ZS. f. Instrkde. **48**, 202, 1928.

Die Apparatur durfte nach Benutzung niemals unter niederen Drucken stehenbleiben, da sonst Fettdämpfe die Wände verdarben, oder Quecksilber in das Entladungsrohr hineindiffundierte. Es mußten stets einige Zentimeter Hg-reiner Wasserstoff hineingelassen werden. Ferner war es wichtig, daß man sich davor hütete, durch zu große Stromdichte (schon die meist gebräuchliche über 150 mA bewirkte das) die Glaswände und Aluminiumelektroden allzu warm werden zu lassen. Sobald die *D*-Linien bei Längssicht in der Entladung sichtbar wurden, war es mit der Güte des Rohres vorbei.

Gemäß der besonders nach den Versuchen von Langmuir und Wood* über das Verhalten frischer Glasoberflächen in atomarem Wasserstoff angenommenen Theorie der Vergiftung der Glaswände durch eine Wasserhaut könnte man bei dauernder Benutzung trockenen Gases erwarten, daß nach einigen Tagen bei allmählicher Verdampfung der Wasserhaut die Glaswände katalytisch würden. Das war bei dem lange benutzten Entladungsrohr mit alten Aluminiumelektroden nicht bemerkbar, und die durchgezogene Kurve in Fig. 2 konnte einmal nach zwei bis drei Monaten nach der letzten Auswaschung trotz vielfacher Benutzung genau reproduziert werden. Der Vergiftungstheorie entsprechend müßte man infolgedessen annehmen, daß die Adsorptionsschicht bei Zimmertemperatur trotz der geringen Drucke quasi fest gebunden ist. Dieses stimmt auch mit unseren heutigen Kenntnissen über die oft sehr hohen Adsorptionswärmen überein. Es scheint jedoch nicht ganz ausgeschlossen, daß auch saubere Glaswände, die chemisch unbeeinflußt und frei von Adsorptionsschichten sind, nicht notwendig katalytisch sein müssen. Es wäre danach anzunehmen, daß der atomare Wasserstoff, unterstützt durch die durch Entladung und Anregung erhaltenen Zusatzenergien, auf erhitzten Glaswänden Reduktionsprodukte bildet und so katalytisch wirksame Oberflächen erzeugt. Solche könnten natürlich durch Sauerstoff, insbesondere durch den in der Entladung auftretenden einatomigen Sauerstoff, rückverwandelt werden. Das Auftreten der *D*-Linien spricht für eine solche Deutung. Daß Glaswände bei sehr tiefen Temperaturen schnell katalytisch werden, ist bei der Wahrscheinlichkeit der sehr schnellen Bildung dünner Adsorptionsschichten kein Widerspruch einer solchen Annahme. Vielfach

---

* R. W. Wood, l. c.; I. Langmuir, Trans. Faraday Soc. **17**, 607, 1922; Gen. El. Rev. **25**, 445, 1922. Zur Frage des Einflusses der Adsorptionsschichten dürften noch folgende Arbeiten von Interesse sein: H. Senftleben, ZS. f. Phys. **33**, 811, 1925; H. Zeise, ZS. f. phys. Chem. **136**, 385, 1928; J. H. Frazer, Diss. 1928, Baltimore; G. H. Latham, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2987, 1928.

dürften sowohl Adsorptionsschichten als auch chemische Veränderungen gleichzeitig oder gegeneinander wirken.

Über das Vorhandensein von Atomen im aktiven Stickstoff existieren bisher nur indirekte Beweise. Die beiden Hypothesen zur Erklärung der Aktivität des Stickstoffs, die Annahme eines langlebigen metastabil angeregten Zustandes mit etwa 8,9 bis 11,5 Volt Energie, begründet von Saha und Sur, und von Birge gestützt*, oder daß wie beim Wasserstoff zuerst freie Atome gebildet werden und weiter die Energie der nachfolgenden Rekombination auf dem Wege über durch Dreierstöße angeregte Zustände und Stoßprozesse das Spektrum des bekannten gelben Nachleuchtens und die Anregung von Spektren anderer Elemente liefert, bestanden bis in die letzte Zeit noch ohne Entscheidung nebeneinander. Die schon von Lord Rayleigh** gefundene Zerstörung des aktiven Zustandes durch schwache Entladungen erklärt sich ganz zwanglos dadurch, daß die vorhandenen Ladungsträger den metastabilen Zustand vernichten. Die Ladungsfreiheit des aktiven Stickstoffs ist von Constantinides*** nachgewiesen worden. Jedoch wegen anderer schwerwiegender Gründe findet die Annahme der primär gebildeten metastabilen Moleküle in der ursprünglichen Form kaum noch Anhänger****. Das einem bimolekularen Prozeß entsprechende Abklingen† zusammen mit der langen Lebensdauer des Nachleuchtens (in großen Kugeln kann man bei günstiger Beschaffenheit der Wände das Nachleuchten oft eine Viertelstunde beobachten), außerdem die wie beim atomaren Wasserstoff sehr veränderliche katalytische Wirkung der Wände, macht dieser Erklärung große Schwierigkeiten. Geradezu widerspricht dieser Theorie das neuerdings von Kneser†† gefundene Aufhellen des Nachleuchtens bei Vermehrung der Dreierstöße durch neutrale Teilchen.

Wegen solcher Bedenklichkeiten hat die andere, zuerst von Rayleigh ausgesprochene und später von H. Sponer††† für eine bestimmte Frage-

---

* M. N. Saha und K. N. Sur, Phil. Mag. **48**, 421, 1924; R. T. Birge, Nature **114**, 642, 1924.

** R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **92**, 438, 1916.

*** Ph. A. Constantinides, Phys. Rev. **30**, 95, 1927.

**** Vgl. die zahlreichen Zuschriften des letzten Jahres in Bd. 121 und 122 der Nature.

† E. v. Angerer, Phys. ZS. **22**, 97, 1921; R. Rudy, Phys. Rev. **27**, 110, 1926; K. F. Bonhoeffer und C. Kaminsky, ZS. f. phys. Chem. **127**, 385, 1927; A. König, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 19, 1928; E. I. B. Willey, Journ. Chem. Soc. London 1928, S. 1620.

†† H. O. Kneser, Ann. d. Phys. **87**, 717, 1928; Naturw. **16**, 981, 1928.

††† H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.

stellung benutzte Hypothese, daß zuerst freie Atome gebildet werden und die Rekombinationswärme als Energiequelle für alle weiteren Erscheinungen anzusehen sei, wobei es allerdings noch hypothetisch ist, auf welchem Wege die Umwandlungen vor sich gehen*, sehr an Boden gewonnen.

Jedoch sind Atomlinien im Nachleuchten selbst bisher niemals gefunden worden. Außerdem ist unerklärt, warum die Hauptintensität des Nachleuchtens gerade vom 10., 11. und 12. Kernschwingungsniveau getragen wird. Eine weitere Unsicherheit liegt darin, daß bei der vielfach benutzten Methode der Anregung von Spektrallinien durch aktiven Stickstoff** die erreichten Anregungsniveaus zumeist erheblich tiefer lagen als die von H. Sponer*** aus Bandenkonvergenzen erschlossene Dissoziationsarbeit von etwa 11,5 Volt, oder auch, daß die höchst erreichten Niveaus eine schwache Intensität zeigten, für die analog zum atomaren Wasserstoff**** additive Vorgänge nicht ausgeschlossen erscheinen. Neuerdings von Gaviola und Herzberg† begründete Bedenken zeigen jedoch die Möglichkeit, daß der früher angenommene Wert der Dissoziationsarbeit um etwa 2 Volt tiefer anzusetzen ist.

Der spektroskopische Nachweis neutraler Stickstoffatome ist seit langem gelungen. In langsamen Kanalstrahlen†† und in der Glimmentladung in Helium-Stickstoffgemischen††† treten die Bogenlinien bevorzugt auf. Dagegen sind in der aktivierenden Entladung unter üblichen Bedingungen die Bogen- und Funkenlinien meist schwach oder kaum bemerkbar. Doch hat Herzberg†††† kürzlich gefunden, daß das Auftreten einiger roter und ultraroter Bogenlinien mit der Aktivierung des Stickstoffs verknüpft ist. Bekannt ist ferner, daß in Kapillaren leicht ein reines Funkenspektrum zu erhalten ist. Die Versuche, den dabei

---

* Vgl. hierzu G. Cario und J. Kaplan, Nature **121**, 906, 1928. H. P. Knauss, Phys. Rev. **32**, 417, 1928.

** A. E. Ruark, P. D. Foote, Ph. Rudnick und R. L. Chenault, Journ. Opt. Soc. Amer. **14**, 17, 1927; I. Okubo und H. Hamada, Phil. Mag. **6**, 372, 1928; H. P. Knauss, Phys. Rev. **31**, 918, 1928; R. H. Easson, R. W. Armour, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **48**, 1, 1928.

*** H. Sponer, l. c.; ZS. f. Phys. **41**, 617, 1927.

**** F. L. Mohler, Phys. Rev. **29**, 419, 1927.

† E. Gaviola, Nature **122**, 313, 1928; G. Herzberg, ebenda **122**, 505, 1928. Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen bestätigt durch R. T. Birge und J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. **68**, 257, 1928; R. T. Birge; R. S. Mulliken, Nature **122**, 842, 1928.

†† O. Hardtke, Ann. d. Phys. **56**, 363, 1918.

††† T. R. Merton und I. G. Pilley, Proc. Roy. Soc. London **107**, 411, 1925.

†††† G. Herzberg, ZS. f. Phys. **49**, 512, 1928.

auftretenden Zustand des Gases als aktiven Stickstoff zu identifizieren, waren jedoch fehlgeschlagen*.

Für unsere Untersuchungen wurde Bombenstickstoff benutzt, der zur Reinigung durch eine alkalische Lösung von Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$), durch Kalilauge und schließlich durch ein in flüssiger Luft befindliches *U*-Rohr strömte. Dem günstigsten Meßbereich der vorhandenen Manometer entsprechend wurde wie bei Wasserstoff mit Drucken von etwa 0,17 mm gearbeitet. Zunächst wurde der Stickstoff in der meist gebräuchlichen Weise mit einem 12000 Volt-Transformator und Leidener Flaschen von 10000 bis 20000 cm Kapazität aktiviert. Die dabei erhaltenen Druckdifferenzen lagen eben oberhalb der Meßgenauigkeitsgrenze der Manometerablesungen, was mit dem negativen Ausfall des Versuchs von Crew und Hulburt** an Stickstoff übereinstimmt. Es zeigte sich, daß die auf diese Weise erreichbaren Atomkonzentrationen trotz der großen Lebensdauer nahe um 2 % herum lagen, was mit den Abschätzungen von Rayleigh, Willey u. a.*** vollständig übereinstimmt. Wie weiter unten gezeigt werden soll, ist die Ursache für die geringe Atomkonzentration darin zu suchen, daß die Entladung gleichzeitig einen Mechanismus zur Rekombination erzeugt. Die zur Sicherheit versuchte nicht kondensierte Glimmentladung in Stickstoff gab bis zu etwa 250 mA keine solche Druckdifferenzen am Diffusionsspalt. Jedoch zeigte es sich, daß die gleichzeitig arbeitende Effusionsmethode hier wie auch später bei Sauerstoff versagte. Sobald die negativen Stickstoffbanden an der Kathode stark herauskamen, erfolgte ein so starker Gasverlust durch chemische Reaktionen mit den Aluminiumelektroden, Wandeffekte, Clean up****, daß die Effusion völlig unbrauchbar wurde. Die Möglichkeit, diese Druckerniedrigung als Folge einer Assoziation zu langlebigen höheren Stickstoff polymeren, etwa N_3, N_4 ..., anzusehen, wurde durch folgendes Experiment ausgeschlossen. Dieses hypothetisch schwerere Gas in eine 3 Liter-Kugel hineingelassen ergab auch nach mehreren Stunden keine Druckvermehrung.

Bei kondensierten Wechselstromentladungen steht der sehr beträchtlich werdende Verschiebungsstrom einer Vermehrung der Kapazität und somit einer Verstärkung der Stromstöße im Wege. Daher wurde für stärkere

---

* A. Fowler und R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **85**, 385, 1911.

** H. W. Crew und E. O. Hulburt, l. c.

*** R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **86**, 358, 1912; E. J. B. Willey, Journ. Chem. Soc. London 1927, S. 2831.

**** Vgl. auch A. L. Hughes, Phil. Mag. **41**, 778, 1921; J. Taylor, Nature **121**, 708, 1928.

Entladungsstöße intermittierender Gleichstrom benutzt. Nach dem üblichen Prinzip wurden die Kondensatoren über einen hohen Widerstand (50000 bis 500000 Ω) aufgeladen, bis die nötige Zündspannung erreicht war. Alsdann entlud sich der Kondensator über eine Funkenstrecke durch das Entladungsrohr. Den zeitlichen Abstand der Stöße regelt die Aufladezeit der Kondensatoren und außerdem die Zeit der Funkenverzögerung*. Es erwies sich als sehr bequem, die letztere, die hier wesentlich von den auf den Glaswänden im Entladungsrohr haftenden Ladungen abhängig ist, induktiv zu beeinflussen durch eine zwischen dem gebogenen Entladungsrohr stehende Blechscheibe, die einpolig mit einem Transformator verbunden war. Diese Art der Steuerung zeigte sich als elastisch und gestattete die vollste Ausnutzung der Kapazitäten. Mit Kapazitäten von 0,5 bis 2,5 μF konnte man so durch wenige Milliampere mittleren Aufladungsstroms wegen der verhältnismäßig langen Lebensdauer des atomaren Zustandes große Wirkungen erzielen. Wegen des starken Anwachsens der Leitfähigkeit des Gases mit der Stromstärke ist der Entladungsstrom im wesentlichen durch die Konstanten des äußeren Stromkreises bestimmt.

Stoßfunkenentladungen im verdünnten Gase. Vergrößert man die Intensität der Stoßentladung allmählich, so breitet sich die anfangs nur in der Mitte auftretende blaue Farbe schließlich über den ganzen Querschnitt des Rohres aus. Bei 0,2 μF wurden die Funkenlinien heller. Es wurde eine mittlere Atomkonzentration bis zu etwa 10 % erreicht. Bei noch größeren Kapazitäten zeigt die Entladung schließlich die Farbe des Funkens. Es tritt ein reines Funkenspektrum** auf, in dem die Stickstoffbanden verschwunden sind. Selbst bei Drucken über 1 mm wird das Gas während des Funkenüberganges völlig dissoziiert. Es sind hier die in Kapillaren bekannten Erscheinungen auf große Volumina übertragen mit dem Unterschied, daß hier wegen des weiteren und kälteren Rohres der Einfluß der Wand wesentlich kleiner ist. Auf diese Weise werden dem Gase für kurze Zeiten Energien zugeteilt, denen ähnlich Temperaturen zuzuordnen sind, wie sie bei der Explosion von feinen Drähten auftreten. Mit wachsenden Drucken, besonders über $^1/_2$ mm, verdichtet sich die Hauptintensität der Entladung stark nach der Mitte des Rohrquerschnittes hin, so daß in Wandnähe das an sich sehr intensive gelbe Nachleuchten dem Auge auch während des Funkenüberganges

* W. Clarkson, Phil. Mag. 4, 1341, 1927.

** Ein ähnliches Funkenspektrum fand W. G. Thomson (Proc. Edinburgh 47, 302, 1926/27) in Luft bei Drucken von einigen tausendstel Millimeter Hg mit Entladungen von 25000 Volt und 0,01 μF.

sichtbar erscheint. Es entstanden hier in dem 3 m langen Rohr im sehr verdünnten Gase echte, sonst nur bei höheren Drucken bekannte Funkenentladungen. Die Charakteristik der Glimmentladung geht über in die eines Lichtbogens. Der Kathodenfall verschwindet nahezu mit wachsender Stromdichte in Übereinstimmung mit theoretischen Betrachtungen von Wehrli*, und die Entladung tendiert dahin, sich an nur kleine Oberflächenbereiche der Elektroden anzusetzen. Die Erwärmung an dem Kathodenteil des Rohres wurde sogar kleiner als im Gebiet der positiven Säule, so daß man bei dieser Art von Entladungen mit viel kleineren Elektroden auskommt. Denselben Funkencharakter zeigte diese Entladung auch in Wasserstoff, Sauerstoff und in reinem Neon. Durch letzteres wurde sichergestellt, daß sich keine die Messungen der Atomkonzentration fälschende Druckeffekte ergaben.

Die sich aus den Druckmessungen vor und hinter der Diffusionsöffnung ergebende mittlere Atomkonzentration ist das Ergebnis aus der Zahl der Stromstöße pro Sekunde, der maximalen Atomkonzentration im Einzelstoß und der mittleren Lebensdauer der Atome in der stromlosen Zeit zwischen den Stößen. Ein heiß gewordenes Rohr bewirkte immer eine kürzere Lebensdauer der Atome. Es gibt offenbar ein Optimum für die Belastung des Rohres. Sehr intensive Stromstöße erfordern eine geringere Stoßzahl pro Sekunde, da sonst allzugroße Erwärmung des Rohres, Elektrodenzerstäubung usw. auftritt. Außerdem treffen ja bei einer mittleren Lebensdauer der Atome von etwa $^3/_4$ Sekunde im Entladungsrohr (außerhalb war die Lebensdauer länger!) bei schnelleren Stoßfolgen die Stöße zum Teil auf schon vorhandene Atome. Es ist kein lineares Anwachsen der Atomkonzentration mit der Stoßzahl und auch nicht mit der Stoßintensität zu erwarten, da bei letzterer offenbar die Stromform wegen des Rekombinationseffektes eine Rolle spielt, und vor allem ist nicht analog zum Wasserstoff nahezu völlig einatomiger Stickstoff mit der benutzten Anordnung zu erreichen.

Für unsere Anordnung erwiesen sich 4 bis 6 Stromstöße pro Sekunde bei etwa 1 μF und 9000 bis 10000 Volt als günstig. Es wurden Atomkonzentrationen von 30 bis 35 % meist erreicht. Da sich die Lebensdauer jedoch veränderlicher zeigte als bei den Versuchen mit Wasserstoff, so wurden die Konzentrationswerte nicht so sicher reproduziert. Mit größeren Kapazitäten, bis 2,5 μF, konnten obige Konzentrationen schon

* M. Wehrli, Helv. Phys. Acta **1**, 247, 1928, Nr. 4; vgl. auch ebenda **1**, 323, 1928, Nr. 5.

bei 4000 bis 5000 Volt erreicht werden, doch gelang es nicht, zu wesentlich höheren mittleren Konzentrationswerten vorzudringen. Beim Vergleich verschiedener gleich großer Kapazitäten zeigte sich ein Einfluß ihrer verschiedenen Leitfähigkeit. An dem zweiten etwas zurückliegenden Diffusionsspalt D_2 wurden bis zu 6 Atomprozent geringere Werte gemessen. Meßwerte von 40 bis 50 % kamen gelegentlich vor, doch waren in diesen Fällen durch vorangehendes versehentliches Ausgehen der flüssigen Luft in den Ausfriergefäßen Verunreinigungen und Wasserdampf in das Rohr hineingelangt, so daß neben möglicher Wandvergiftung vielleicht ein Zusatz von Wasserstoffatomen (die Balmerlinien traten hervor) einen Beitrag zur Vergrößerung der Druckdifferenzen lieferte. Bei Weglassung der als Katalysatoren dienenden schwarz platinierten Aluminiumstäbe oder auch schwach anoxydierten Kupferstäbe zeigten die Messungen etwa 10 % zu wenig Atome an.

Lebensdauer. Sowohl in einatomigem Wasserstoff als auch in Stickstoff und Sauerstoff findet man, daß kleine Staubteilchen, die versehentlich beim Glasblasen oder sonst irgendwie in das Entladungsrohr hineingeraten sind, infolge katalytischer Wirkung im einatomigen Gas aufglühen. Die Zeit des Erlöschens nach einem Stromstoß erweist sich als ein bequemer Indikator für eine Abschätzung der Lebensdauer bei hoher Konzentration. Die thermische Trägheit der Glühdauer solcher Teilchen liegt meist mindestens um eine Dezimale zurück hinter der Zeit des Erlöschens infolge Konzentrationsverminderung. Der gaskinetischen Geschwindigkeit entsprechend sollten sich die Lebensdauern der verschiedenen Gase, wenn sonstige katalytische Effekte klein sind, wie die Wurzeln aus den Molekulargewichten verhalten. In der Tat leuchteten die Teilchen im atomaren Stickstoff mehr als doppelt so lange wie im atomaren Wasserstoff. Einatomiger Sauerstoff zeigte jedoch etwas geringere Lebensdauer als Stickstoff, was zum Teil vielleicht erklärt werden kann durch eine zusätzliche Rekombination aus einem metastabilen Term unter Aussendung des bekannten grünen Kontinuumnachleuchtens.

In an das Entladungsrohr angeschlossenen Ansätzen transportiert die Diffusion die Atome oft recht weit, da bei den niedrigen Drucken die Diffusionsgeschwindigkeit sehr groß wird, und wie am Anfang gezeigt wurde, der Transport durch Diffusion den Transport durch Strömung gelegentlich weit überwiegen kann. Zum Beispiel zeigte sich unter günstigen Wandbedingungen das Nachleuchten in einem $1^1/_2$ m langen blind endenden Rohr von etwa 9 mm Durchmesser auf der ganzen Länge. Durch eine kurze weite, mit Hahn versehene Verbindung war eine 3 Liter-

Kugel an das Entladungsrohr angeschlossen. Die Atomkonzentration in dieser Kugel konnte direkt ermittelt werden aus der Druckänderung, die sich nach Abschluß des Hahnes infolge der Rekombination ergab. Das Hahnfett verhielt sich offenbar sehr indifferent gegenüber dem atomaren Stickstoff. In dieser Kugel entstand allein durch die Diffusion und die durch den Funken entstehenden Druckstöße eine hohe Atomkonzentration, die meist etwa ein Drittel von dem gleichzeitig im Entladungsrohr gemessenen Mittelwert betrug. Dies ist durchaus verständlich, da die in die Kugel hineingelangten Atome wegen der größeren Entfernung und günstigeren Beschaffenheit der Wand eine sehr viel längere Lebensdauer bekamen.

Rekombinationseffekt. Zur Feststellung des Einflusses von schwachen Entladungen auf die Rekombination wurden bei Aufrechterhaltung der dissoziierenden Funken schwache, dauernd fließende Wechselströme durch das Entladungsrohr geschickt. Das Schaltschema zeigt Fig. 3. Die die Atome erzeugenden Funken wurden so gehalten, daß sich normalerweise ein Mittelwert von etwa 34% Atomen ergab. Wurde nun ein schwacher Wechselstrom von etwa 6 mA überlagert, so reduzierte sich dieser Wert auf die Hälfte. Wechselströme von 25 und 35 mA setzten die mittlere Atomkonzentration auf etwa 7 bzw. 4% herab. Es ergibt sich also ein bedeutender Rekombinationseffekt. In der obenerwähnten 3 Liter-Kugel konnte beispielsweise durch schwache elektrodenlose Entladungen die Zeit des völligen Verschwindens des Nachleuchtens auf $^1/_{200}$ verkürzt werden. Zur Erklärung dieses Effekts wäre u. a. die Annahme einer umgekehrt wie beim Wasserstoffzerfall wirkenden Ionenreaktion denkbar, etwa

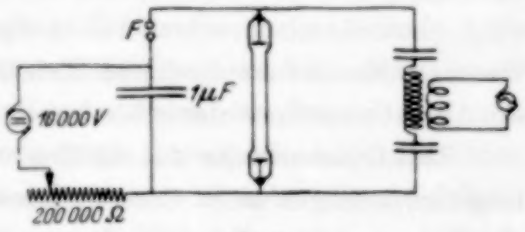


Fig. 3.

$$N + N_2^+ \rightarrow N_3^+,$$
$$N_3^+ + N \rightarrow N_2^+ + N_2,$$

oder auch eine Bildung von wenig stabilen N^--Ionen und nachfolgender Rekombination mit N^+ unter Aussendung von Strahlung. Allerdings sind bei Elektronenstoßversuchen* nur äußerst geringe Beträge von N^- und N_2^- nachgewiesen worden. Ein Rekombinationsprozeß mit N^--Ionen würde sehr gut übereinstimmen mit der bekannten Erscheinung, daß geringe Zu-

* R. T. Hogness and E. G. Lunn, Phys. Rev. **26**, 786, 1925; **30**, 228, 1927.

sätze elektronegativer Gase, die eine starke Verminderung der Zahl der freien Elektronen bewirken*, die Aktivierung des Stickstoffs begünstigen**. Als weiterer Prozeß käme noch die Rekombination im angeregten Zustand in Frage. Eine Vermehrung der Dreierstöße durch die viel beweglicheren freien Elektronen oder durch eine erhöhte Wechselwirkung geladener Teilchen dürfte wohl von geringerer Wirkung sein.

Da die Bindung von NO etwa 190000 cal/mol beträgt, sollten freie Stickstoffatome leicht Sauerstoff abspalten. Es konnten daher auch mit atomarem Stickstoff ähnliche Reduktionen erhalten werden, wie mit atomarem Wasserstoff. Jedoch scheinen die Prozesse mit letzterem leichter zu verlaufen. Bei solchen Reaktionsversuchen bildet der Wasserstoff eine starke Störungsquelle, da, wie das Hervortreten der Balmerlinien bei den geringsten Spuren von Wasserdampf, organischen Substanzen usw. anzeigt, unter den Bedingungen der Erzeugung des atomaren Stickstoffs sehr leicht Wasserstoffatome in Freiheit gesetzt werden. Für die Bildung von Ammoniak besteht hier offenbar ein sehr ungünstiges Gleichgewicht. Es wird photochemisch schon leicht dissoziiert***. Nur wenn das gegen Wasserstoffatome empfindliche Bleichlorid unverändert blieb, konnte man auf die Abwesenheit derselben schließen.

Reaktionsversuche mit Stoffen wie WO_3, PbO, $AgNO_3$, $BiNO_3$ und dergleichen zeigen nicht ohne weiteres einheitlichen Verlauf. Adsorptionsschichten und vor allem ein Wassergehalt der Substanzen, welcher immer das Auftreten von Wasserstoffatomen zur Folge hatte, stören die Eindeutigkeit der Resultate. So wurde z. B. PbO anfangs schwarz, allmählich jedoch kehrte die ursprüngliche gelbbraune Farbe wieder zurück. Rote Bleimennige ergab nur in dem Falle, wenn die Balmerlinien in der Entladung hervortraten, eine dunkle Färbung. Weißes MoO_3 ergab nicht wie beim Wasserstoff eine dunkelblaue Umfärbung, sondern zeigte ein helleres Blau. Über metallischem Magnesiumpulver trat ein intensives weißes Leuchten mit einem regelmäßig über das sichtbare Gebiet verteilten Bandenspektrum auf, das nach längerer Versuchsdauer wieder verschwand. Da eine Veränderung der Metalloberfläche nicht zu erkennen war, liegt die Annahme nahe, daß nur kurzlebige Adsorptionen entstehen, wobei anfliegende Stickstoffatome vorher angelagerte unter Rekombination

---

* J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 613, 1910.

** K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **127**, 385, 1927 u. a.

*** E. Warburg, Sitzb. Preuß. Akad. Wiss. 1911, S. 746; 1912, S. 216. W. Kuhn, C. R. **177**, 956, 1923; **178**, 708, 1924; Journ. chim. phys. **23**, 521, 1926. J. R. Bates und H. S. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 2438, 1927.

zu N_3 wieder wegnehmen und so Nitride zu Metallen reduziert werden. Eine systematische Untersuchung aller dieser Fragen scheint wünschenswert. Vor allem ist die noch in letzter Zeit von Willey und anderen* diskutierte Frage, ob die Aktivität des Stickstoffs mehreren verschiedenen Trägern zuzuordnen ist, noch offen.

Versuche an Sauerstoff. In dem benutzten Entladungsrohr ergab Sauerstoff am meisten Schwierigkeiten für die Bedingungen genau reproduzierbarer Konzentrationswerte. Das Vorhandensein von Aluminiumelektroden in dem Entladungsrohr mit ihrer erheblichen, mit Temperatur, Stromdichte usw. stark wechselnden Gasabsorption durch Oxydation schloß Konzentrationsmessungen nach dem Effusionsprinzip völlig aus und es blieb zur Messung nur die Diffusionsmethode. Wegen dieser Störungsquelle wurden auch die Katalysatoren vorsichtshalber fortgelassen. Nach früheren Erfahrungen wurden dadurch die Messungen nur um wenige Prozent zu klein. Die Meßergebnisse zwischen dem direkt an der Entladung befindlichen Diffusionsspalt D_1 und dem etwa 7 cm zurückliegenden Spalt D_2 (vgl. Fig. 1) zeigten nur geringe Unterschiede.

Die Anwesenheit von freien Sauerstoffatomen wird in der Glimmentladung angezeigt durch das intensive Auftreten der Bogenlinien und außerhalb derselben durch das bekannte grüne strukturlose Nachleuchten und durch das Aufglühen kleiner katalytisch wirkender Staubteilchen. Das Erlöschen dieser nach Ausschalten der Entladung oder nach Stoßfunken, welches innerhalb etwa einer halben Sekunde erfolgte, zeigte, daß die Lebensdauer der Sauerstoffatome im Vergleich zu Stickstoffatomen bei ähnlicher Konzentration etwa um $^1/_3$ bis $^1/_2$ kleiner war.

Da die photochemische Bildung von Ozon, die nach Warburg** als Sekundärprozeß nach vorangehendem Zerfall von O_2 anzusehen ist, einen sehr großen Wirkungsgrad zeigt, ist zu erwarten, daß in der Glimmentladung, wo genügend kurzwellige Strahlung vorhanden ist, neben dem Zerfall des O_2-Moleküls durch Stöße die Dissoziation durch Lichtabsorption einen starken Beitrag zu der Zahl der gebildeten freien Sauerstoffatome liefert. Für die Reaktion der Ozonbildung, $O + O_2 \rightarrow O_3$, sind Dreierstöße erforderlich, während die Reaktion der Vernichtung des Ozons, $O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$, direkt ohne Dreierstöße erfolgen kann. Es müssen daher bei vermehrtem Zerfall von O_2-Molekülen zu Atomen die hauptsächlich durch sekundäre Reaktion gebildeten Ozonmoleküle schnell wieder

* E. J. B. Willey, Journ. Chem. Soc. London 1928, S. 2840; G. Cario und J. Kaplan, Nature **121**, 906, 1928.

** E. Warburg, ZS. f. Elektrochem. **26**, 54, 1920; **27**, 133, 1921.

aufgezehrt werden. Ozon und mögliche höhere Polymere des Sauerstoffs* finden also sehr ungünstige Bedingungen zur Anreicherung, wenn die Zahl der Bildung von freien Atomen die Zahl der Dreierstöße erheblich überschreitet, und es folgt somit, daß hoher Druck die Bildung des Ozons entsprechend der Vermehrung der Dreierstöße sehr begünstigt.

Wegen des photochemischen Anteils an der Sauerstoffdissoziation ist es erklärlich, daß in Sauerstoff bei sehr geringer Stromdichte in der Glimmentladung bedeutend höhere Atomkonzentrationen auftraten, als wie unter gleichen Bedingungen beim Wasserstoff. Die größenordnungsgemäße Realität der gemessenen Werte ist dadurch gewährleistet, daß die infolge ihrer Katalyse glühenden Staubteilchen schon bei Stromstärken von etwa 5 mA sichtbar waren. Bei Gleich- oder Wechselstrom und Drucken nahe um 0,15 mm Hg wurden mit Stromstärken von 1 bis 2 mA schon Atomkonzentrationen von etwa 25 % erhalten. Der Anstieg der Konzentration mit der Stromstärke zeigte keinen dem Wasserstoff ähnlichen Verlauf. Die Erhöhung der Stromstärke ergab eine merkwürdig geringe Vermehrung der Atome. Bei Stromstärken zwischen etwa 18 und 30 mA lag die Atomkonzentration nahe um 40 %, jedoch wurde das Ergebnis bei und nach Erwärmung der Glaswände merklich schlechter. Der Einfluß von Verunreinigungen und der Glaswände macht sich leicht stärker bemerkbar als bei Wasserstoff und Stickstoff, und zeigte sich vor allem wechselnder und schwerer zu beseitigen. Hiergegen wirkte eine geringe Erhöhung des Druckes, z. B. 0,2 mm, günstig. Dies zeigte sich auch in der Atomkonzentration in der schon beim Stickstoff benutzten 3 Liter-Kugel, in die bei Anwendung der Glimmentladung die Atome nur durch reine Diffusion hineingelangten. Bei Sauerstoff betrug in dieser Kugel die Atomkonzentration etwa $^1/_5$ bis $^1/_7$ der jeweils im Entladungsrohr gemessenen Werte, wobei sich das Verhältnis nach höheren Drucken günstiger gestaltete, offenbar wegen Verringerung der Wandstöße. In der benutzten Anordnung des Entladungsrohres waren höhere Konzentrationen als 50 bis 60 % nicht dauernd aufrechtzuerhalten. Die mit der Erwärmung des Rohres verbundene Verschlechterung, die sehr bald nach der Einschaltung höherer Stromdichten einsetzte, ließ solche Versuche nicht auf längere Zeit zu.

Bei Benutzung von Stoßfunkenentladungen ergab sich das bemerkenswerte Resultat, daß hier im Gegensatz zu Wasserstoff mit gleichen mittleren Aufladeströmen gegenüber dem Dauerstrom in der Glimmentladung

* Vgl. auch O. R. Wulf, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2596, 1928.

in einem gewissen Bereich eine größere Atomkonzentration zu erzielen ist. Diese Tatsache, daß kondensierte Entladungen auch im Sauerstoff eine bessere Wirkung ergeben, zusammen mit dem im vorangehenden gezeigten mangelnden Anstieg der Atomkonzentration mit der Stromstärke in der Glimmentladung deuten an, daß beim Sauerstoff ebenfalls ein Rekombinationseffekt, jedoch von anderer Beschaffenheit als beim Stickstoff, vorliegt. Erst bei größerer Stromdichte tritt die rekombinierende Komponente der Glimmentladung neben der dissoziierenden stärker in Erscheinung. Das kann so gedeutet werden, daß neben dem immer möglichen Einfluß von durch die Entladung frei werdenden Verunreinigungen unter den beim Stickstoff erwähnten, unter dem Einfluß der Glimmentladung möglichen Vorgängen der Rekombination beim Sauerstoff die Rekombination ionisierter Träger den wesentlichsten Beitrag liefert. Ein Versuch, die Wirkung von schwachen Glimmentladungen und von Stoßfunken zu überlagern, dürfte die Frage des Rekombinationseffekts klären helfen.

Das Sauerstoffnachleuchten, dessen Abklingen in der 3 Liter-Kugel bis zu 11 sec beobachtet wurde, folgt nach dem bloßen Augenschein möglicherweise einem anderen Abklingungsgesetz als demjenigen beim Stickstoff. Es scheint nämlich bei der letzten schwachen Intensität sehr schnell zu verschwinden. Wenn es als Rekombinationsleuchten der Reaktion von Atomen mit anderen angeregten Atomen oder Molekülen ohne Dreierstöße aufzufassen ist*, so ist leicht einzusehen, daß dieser Prozeß, der als Sekundärprozeß vorangegangener Dreierstöße zu betrachten ist, schneller abnimmt als die Atomkonzentration selbst. Das vorliegende experimentelle Material ist jedoch für bestimmte Entscheidungen noch ungenügend.

Für die im ersten Teil beschriebenen und seinerzeit schon in Hamburg an der Atomstrahlapparatur ausgeführten Effusionsversuche sei Herrn Prof. O. Stern für die Überlassung der Institutsmittel und sein freundliches Interesse herzlichst gedankt.

* Eine ähnliche Deutung geben H. C. Urey und J. R. Bates, Phys. Rev. **33**, 279, 1929, den Rekombinationsspektren in Halogenen.

Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen.

II. Über die Orientierung der Kristalle, welche sich durch Rekristallisation nach starker Deformation bilden.

Von **W. G. Burgers** und **J. C. M. Basart** in Eindhoven (Holland).

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1929.)

Plättchenförmige Aluminiumeinkristalle wurden durch Auswalzen auf ein Viertel der ursprünglichen Dicke stark deformiert. Für jeden Kristall wurde die entstandene Walzstruktur mittels einer großen Anzahl von orientierten Debye-Scherrer-Röntgenaufnahmen in stereographischer Projektion festgelegt. Die gegenseitige Lage vom ursprünglichen Einkristall und angelegten Kraftfeld bestimmt auf reproduzierbare Weise die resultierende Walzstruktur in dem Sinne, daß je nach der Walzrichtung aus demselben Einkristall verschiedene Walzstrukturen entstehen können*. — Durch Erhitzen auf 600° C während weniger Sekunden wurden die gewalzten Einkristalle rekristallisiert (Bearbeitungsrekristallisation). Es zeigt sich, daß die Orientierung der entstandenen Kristallite im allgemeinen nicht regellos ist, sondern eine statistische Anisotropie aufweist. Die durch erschöpfende Röntgenaufnahmen festgelegte Kristallitlage, im folgenden Bearbeitungsrekristallisationsstruktur genannt, hängt vollkommen reproduzierbar zusammen mit der Walzstruktur, aus welcher sie entstanden ist. Der Zusammenhang ist bei den verschiedenen untersuchten Einkristallen nicht derselbe. In bestimmten Fällen fallen die Maxima der Kristallitlagen in Walz- und Bearbeitungsrekristallisationsstruktur ungefähr zusammen, in anderen Fällen dagegen ist dies ausgesprochen nicht der Fall. Ebenso wie für die Walzstruktur eines Einkristalls gilt für dessen Bearbeitungsrekristallisationsstruktur, daß sie verschieden sein kann, je nach der ursprünglichen Walzrichtung. — Längeres Erhitzen der gewalzten Einkristalle verursacht die Bildung von einem oder mehreren größeren Kristallen zufolge Oberflächenrekristallisation. Auch diese Kristalle weisen im großen und ganzen eine Vorzugsorientierung auf. Diese Vorzugsorientierung fällt aber bei den untersuchten Einkristallen nicht zusammen mit den Maxima der Kristallitlagen der oben besprochenen Bearbeitungsrekristallisationsstruktur. Das Resultat der Orientierungsbestimmung der zufolge des längeren Erhitzens gebildeten Kristalle macht deshalb den Eindruck, daß der Prozeß der Oberflächenrekristallisation nicht bloß als ein Weiterwachsen der Kristallite aufgefaßt werden kann, welche zusammen die röntgenographisch festgelegte Bearbeitungsrekristallisationsstruktur bilden.

In einer früheren Mitteilung** ist die Bearbeitungsrekristallisation von Aluminiumeinkristallen nach schwacher Deformation besprochen worden. Das Resultat dieser Untersuchung kann kurz folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Die Kristalle, welche sich durch Bearbeitungsrekristallisation zufolge 10 bis 15 % Dehnung aus einem Aluminiumeinkristall bilden, weisen

---

* Diese Tatsache geht auch hervor aus einer Arbeit von S. Tanaka, The Effect of Rolling on Single Crystals of Aluminium, Mem. Coll. of Sc., Kyoto Imp. Univ. (A) **10**, 303, 1927.

** W. G. Burgers und J. C. M. Basart, ZS. f. Phys. **51**, 545, 1928.

eine zwar sehr gestreute, aber doch unverkennbare Vorzugsorientierung auf in bezug auf die Lage des Mutterkristalls*.

Bezüglich eines eventuellen Einflusses der Deformationsrichtung auf die Lage der entstandenen Kristalle gaben die Versuchsergebnisse wohl eine Andeutung, daß ein solcher Einfluß existiert, mit Sicherheit wurde hierüber aber nichts gefunden. Die Vermutung wurde ausgesprochen, daß ein Einfluß dieser Art im Prinzip wohl bei jedem Deformationsgrad erwartet werden kann. Jedoch erwies sich die Streuung in den individuellen Lagen der entstandenen Kristalle als so bedeutend, daß eine Aussicht, einen Einfluß der Deformationsrichtung zu entdecken, sich nur dann ergab, wenn die Orientierung von sehr vielen Kristallen bestimmt wurde. Zu diesem Zwecke wurde in der vorliegenden Arbeit die Rekristallisation von so stark deformierten Einkristallen untersucht, daß die Bearbeitungsrekristallisation Kristallite lieferte, welche genügend klein waren, um ihre Gesamtorientierung statistisch mittels einer Anzahl von orientierten Debye-Scherrer-Röntgenaufnahmen zu bestimmen.

Ebenso wie in der ersten Mitteilung wurde ausgegangen von plättchenförmigen Aluminiumeinkristallen, welche nach der Deformationsmethode aus feinkörnigem, technisch reinem (rund 99,5 %igem) Aluminium hergestellt worden waren. Die Kristalle hatten eine Länge und eine Breite von einigen Zentimetern und waren $^1/_2$ mm dick. Nachdem die Orientierung eines Kristalls mit Hilfe einer Laue-Aufnahme** bestimmt worden war, wurde ein Teil desselben auf ein Viertel der ursprünglichen Dicke ausgewalzt. Die Dickenabnahme von 75 % wurde gewählt, weil die Versuche von van Arkel und van Bruggen*** über Oberflächenrekristallisation nachgewiesen hatten, daß eben bei dieser Größenordnung die Oberflächenrekristallisation am günstigsten verlief. Es war daher aussichtsvoll, an denselben gewalzten Kristallen sowohl die Bearbeitungs- als die Ober-

* Die Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen nach schwacher Deformation wurde ungefähr gleichzeitig mit der Beendigung unserer Arbeit von K. Tanaka untersucht [Mem. Coll. of Sc., Kyoto Imp. Univ. (A) **11**, 229, 1928]. Nach der Meinung dieses Forschers weisen die entstandenen Kristalle eine regellose Orientierung auf, welche keine besondere Beziehung zu der Lage des Mutterkristalls hat. Obgleich in obengenannter Arbeit die Orientierung sehr vieler Kristalle bestimmt wurde, wurden die Versuche jedoch so ausgeführt, daß aus einem bestimmten Mutterkristall nur fünf bis sieben (nach den beigefügten Figuren zu urteilen) neue Kristalle entstanden. Dagegen wählten wir die ursprüngliche Deformation so groß, daß aus einem Mutterkristall 16 (in einem anderen Falle 28) Kristalle entstanden.

** G. Sachs und E. Schiebold, ZS. f. Krist. **63**, 34, 1926.

*** A. E. van Arkel und M. G. van Bruggen, ZS. f. Phys. **51**, 520, 1928.

flächenrekristallisation studieren zu können. Überdies zeigt eine Röntgenaufnahme bei einem so hohen Walzgrad Teilstücke von Debye-Scherrer-Ringen*, so daß die Walzstruktur leicht festgelegt werden kann (vgl. unten). Das Walzen wurde so durchgeführt, daß die Dickenabnahme pro Walzstich immer ungefähr dieselbe war (rund 40 μ); weiter wurde das Objekt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Walzvorgängen 180° um die auf seiner Oberfläche senkrecht stehende Richtung gedreht**.

Bevor die relative Lage von Walzrichtung und ursprünglichem Kristallgitter bei den verschiedenen untersuchten Kristallen angegeben wird, ist es zweckmäßiger, erst den weiteren Gang der Versuche zu beschreiben.

Von jedem gewalzten Einkristall wurden zwei kleine Stücke abgetrennt. Das eine diente zur Bestimmung der Walzstruktur, das andere zur Bestimmung der Bearbeitungsrekristallisationsstruktur. Zu diesem Zwecke wurde das letztere Stück während einiger (3 bis 5) Sekunden auf 600° C erhitzt. Diese kurze Erhitzungszeit genügt zum Eintreten der Bearbeitungsrekristallisation, und ist eben am günstigsten, um eine eventuell statistisch anwesende Vorzugsorientierung im Röntgenbild auffinden zu können. Die sich in dieser Zeit bildenden Kriställchen sind nämlich noch so klein, daß das Röntgenbild ebenso wie beim gewalzten Kristall Debye-Scherrer-Ringe (oder Teile derselben) zeigt, welche jetzt aber, jeder für sich, aus sehr vielen kleinen Pünktchen zusammengesetzt sind. Bei längerem Erhitzen geht diese Auflösung des Röntgenbildes in Debye-Scherrer-Ringe mehr und mehr verloren, und es besteht die Möglichkeit, daß eine eventuelle Vorzugsorientierung weniger deutlich zum Vorschein tritt, jedenfalls schwieriger festzulegen ist.

Die Walz- bzw. Bearbeitungsrekristallisationsstruktur wurde auf eine von anderen Forschern*** schon mehrmals beschriebene Weise mittels einer großen Anzahl Debye-Scherrer-Aufnahmen festgelegt. Die Aufnahmen wurden gemacht mit einer Philips-Metallix-Röhre mit Molybdänantikathode und Zirkonmetallfilter. Der Abstand Objekt—photographische Platte

---

* Dies findet auch schon bei niedrigeren Walzgraden statt, vgl. F. Wever, ZS. f. Phys. **28**, 69, 1924.

** Es ist vielleicht wichtig, bereits an dieser Stelle zu bemerken, daß ein derartiges Hin- und Herwalzen parallel mit einer bestimmten Richtung unter Umständen ein anderes Walz- und Rekristallisationsbild liefert, als wenn die Versuchsprobe immer in derselben Richtung durch die Walze gegangen ist. Auf diesen Unterschied wird aber in der vorliegenden Arbeit nicht eingegangen.

*** F. Wever, l. c.; G. Sachs und E. Schiebold, ZS. d. Ver. d. Ing. **69**, 1557, 1601, 1925; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 873, 1927.

war 2 cm, die Beleuchtungszeit betrug bei 40 kV_{eff} und 7,5 mA $1^1/_4$ Stunde. Die gewalzten bzw. rekristallisierten Plättchen wurden zuerst in senkrechter Richtung durchstrahlt, und dann in Richtungen, welche in den Ebenen Plattennormale-Querrichtung und Plattennormale-Walzrichtung nach beiden Seiten von der ursprünglichen Richtung abwichen. Eine beliebige Probe wurde gewöhnlich* in einer dieser beiden Ebenen in den Richtungen zwischen -90^0 und $+90^0$ (Winkel mit der Plattennormale) mit Winkelabständen von 10^0 und 15^0 durchstrahlt, in der anderen Ebene nur in den Richtungen -10^0, $+10^0$, -70^0, $+70^0$.

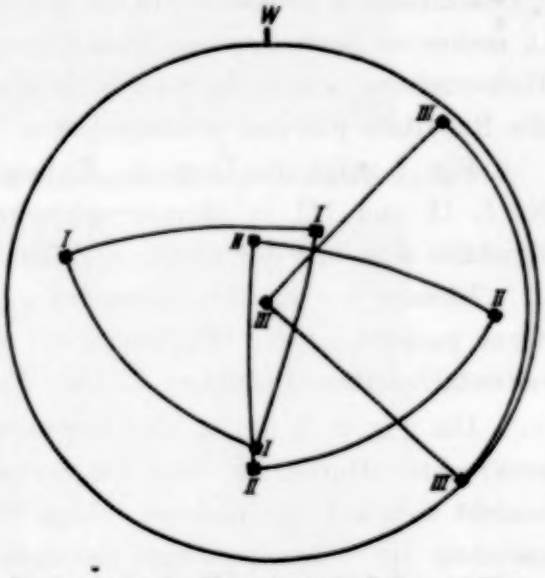


Fig. 1. Lage der Mutterkristalle I, II, und III in in stereographischer Projektion.

Im ganzen wurden von derselben Probe durchschnittlich 16 bis 18 Aufnahmen hergestellt [mit Ausnahme vom Kristall Nr. III (siehe unten), wobei zufolge der symmetrischen Lage der Walzrichtung bezüglich des ursprünglichen Kristallgitters ungefähr die Hälfte der Aufnahmen genügte].

Von jeder Aufnahme wurde nur der (200)-Reflexionskreis ausgearbeitet. Die auftretenden Kurvenstücke dieses Kreises wurden so gut wie möglich abgegrenzt [besonders bei den Aufnahmen der rekristallisierten Proben war dies zufolge des punktierten Charakters der auftretenden Kurvenstücke nur mit ziemlich großer Ungenauigkeit (5^0 bis 10^0) möglich] und in stereographischer Projektion dargestellt. Hierbei wurden zwei oder drei Intensitätsstufen mit dem Auge abgeschäzt. Die Durchstrahlungsrichtungen waren so gewählt, daß die ganze Lagenkugel nach (200)-Reflexionen abgesucht worden war, so daß die erhaltene Projektionsfigur wenigstens annähernd ein vollständiges Bild der Lagen der Kubuspole in den gewalzten und rekristallisierten Walzproben ergab.

Der übriggebliebene größere Teil jedes gewalzten Einkristalls wurde während längerer Zeit, variierend von 1 bis 24 Stunden, auf 600^0 C erhitzt zur Vollziehung einer eventuell stattfindenden Oberflächenrekristalli-

* Die Durchstrahlungsrichtungen waren nicht für alle untersuchten Proben genau dieselben.

sation. Ob diese letztere eingetreten war, zeigte sich nach dem Ätzen: die geglühten Walzproben wiesen dann eine relativ kleine Anzahl großer Kristalle auf (diese Anzahl variierte in den untersuchten Fällen von 3 bis 16)*. Die Orientierung dieser Kristalle wurde wiederum für jeden Kristall besonders mittels Laue-Aufnahmen bestimmt.

Es war auf diesem Wege also möglich, die ursprüngliche Lage eines Mutterkristalls zusammen mit der aus ihm hervorgegangenen Walz- und Rekristallisationsstruktur (sowohl die Bearbeitungs- als die Oberflächenrekristallisation umfassend) in ein und derselben Projektionsfigur (eventuell in mehreren korrespondierenden Figuren) unterzubringen. Eine derartige Untersuchung wurde für drei Kristalle durchgeführt. Im folgenden sind die Resultate hiervon wiedergegeben.

Fig. 1 zeigt die Lage der Kubuspole der drei untersuchten Kristalle Nr. I, II und III in stereographischer Projektion. Die Pole desselben Kristalls sind mit der gleichen Ziffer bezeichnet.

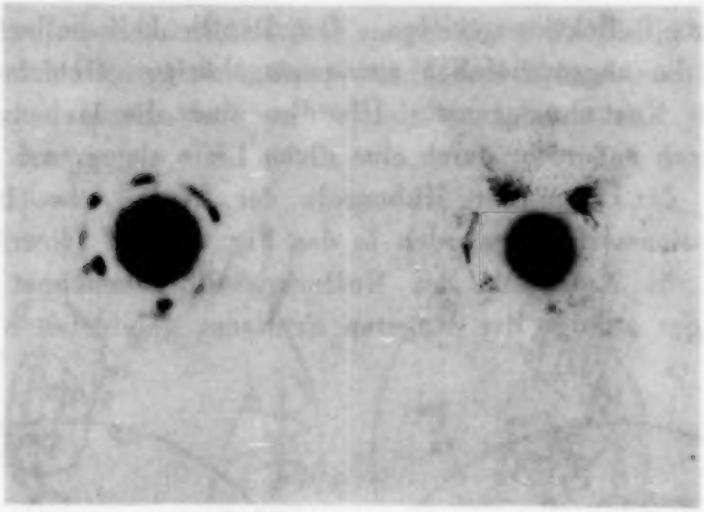
Ebenso wie in allen folgenden Projektionsfiguren ist die Projektionsebene parallel zu der Oberfläche der Kristalle (bzw. der gewalzten oder rekristallisierten Plättchen). Die Walzrichtung ist mit *W* bezeichnet.

Die Fig. 2, 3 und 4 sind Reproduktionen der Röntgenaufnahmen bei senkrechter Durchstrahlung der gewalzten Kristalle I, II und III. A bezieht sich auf die nichtgeglühten Walzproben. B auf dieselben Proben, nachdem sie während einiger Sekunden auf 600° C erhitzt worden waren und die Bearbeitungsrekristallisation eingetreten war.

Die vollständige Walz- bzw. Bearbeitungsrekristallisationsstruktur ist in einer stereographischen Projektion der Lagen der Kubuspole wiedergegeben in den Fig. 5 (Kristall Nr. I), 6 (Kristall Nr. II) und 7 (Kristall Nr. III). Wie oben bezieht sich A auf die Walzstruktur, B auf die korrespondierende Bearbeitungsrekristallisationsstruktur. Der Buchstabe *W* gibt, wie schon gesagt, die Walzrichtung an.

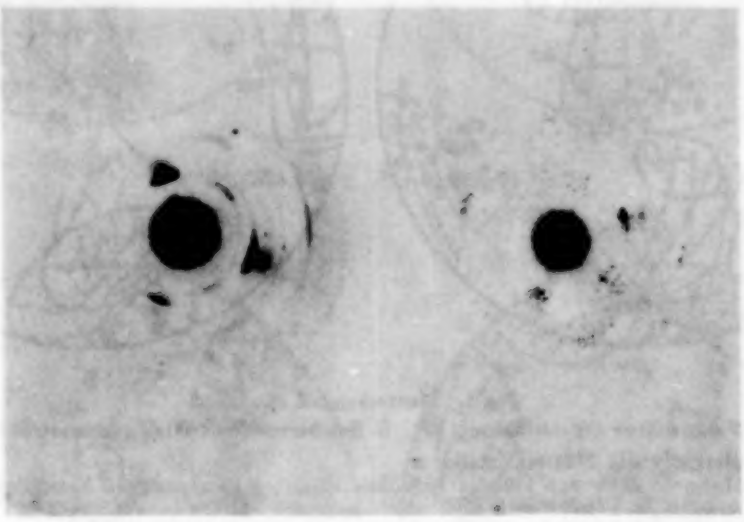
Die Kurvenstücke in den Fig. 5 bis 7 sind die Projektionen der Teilstücke der (200)-Reflexionskreise auf den verschieden orientierten Röntgenaufnahmen. Wie schon gesagt, wurden bei der Ausarbeitung dieser Aufnahmen zwei oder drei Intensitätsstufen mit dem Auge abgeschätzt: das entspricht der verschiedenen Dicke der Kurvenstücke Insbesondere korrespondieren punktierte Linien mit sehr schwachen oder

* Nicht immer trat die Oberflächenrekristallisation deutlich auf. Aus einer großen Anzahl gewalzter Einkristalle wurden eben diejenigen zur vollständigen Untersuchung gewählt, wo dies wohl der Fall war: auf solche Weise konnten die verschiedenen Prozesse an denselben Proben verfolgt werden.



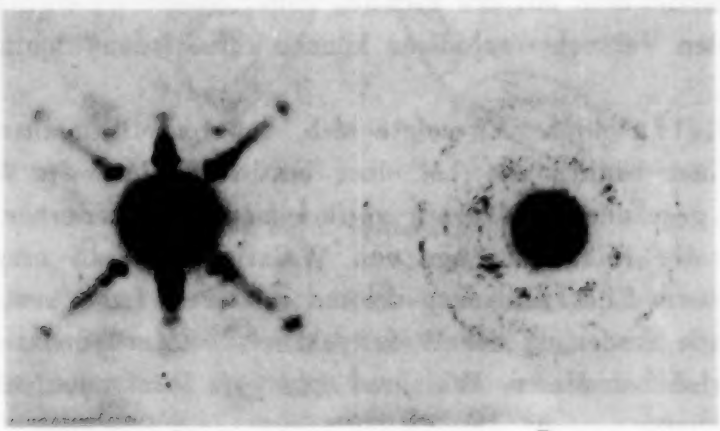
A B

Fig. 2. Mutterkristall Nr. I. A Walzbild, B Rekristallisationsbild. Walzrichtung vertikal.



A B

Fig 3. Mutterkristall Nr. II. A Walzbild, B Rekristallisationsbild. Walzrichtung vertikal.



A B

Fig. 4. Mutterkristall Nr. III. A Walzbild, B Rekristallisationsbild. Walzrichtung vertikal.

zweifelhaften Reflektionsgebieten. Der Deutlichkeit halber sind in der Projektion die augenscheinlich zusammengehörigen Gebiete durch eine ausgezogene Kurve umgrenzt. Überdies sind die Gebiete maximaler Belegung noch außerdem durch eine dicke Linie abgegrenzt.

Außer der Lage der Kubuspole der Walz- bzw. Bearbeitungsrekristallisationsstruktur wurden in den Fig. 5 bis 7 (sowohl in A wie in B) auch die Kubuspole des Mutterkristalls (bezeichnet mit ■) und diejenigen der zufolge des längeren Erhitzens gebildeten Kristalle ein-

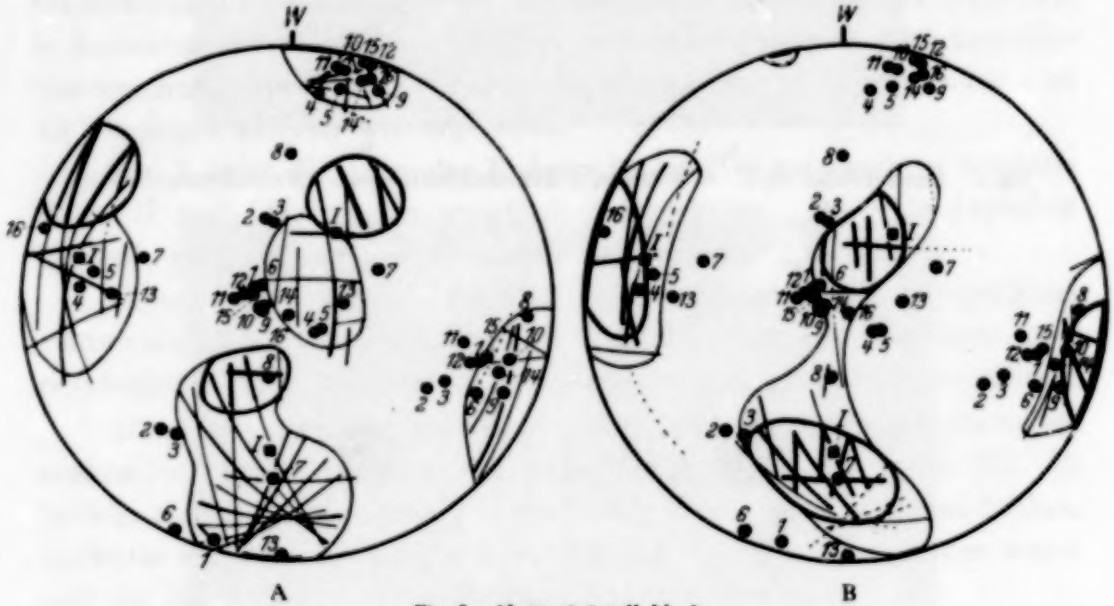


Fig. 5. Mutterkristall Nr. I.
A Walzstruktur (Walzrichtung W), B Bearbeitungsrekristallisationsstruktur.
Kubuspole des Mutterkristalls: ■
Kubuspole der durch Oberflächenrekristallisation entstandenen Kristalle: ●

getragen. Diese letzten Pole sind bezeichnet mit ●. Drei Pole desselben Kristalls sind mit der gleichen Ziffer numeriert worden.

Aus den Versuchsergebnissen können verschiedene Schlüsse gezogen werden.

Walzstruktur. Es zeigte sich, daß im allgemeinen die Walzstruktur eines Einkristalls (bei einer bestimmten Art des Walzens und bei einem gegebenen Walzgrad) vollkommen reproduzierbar zusammenhängt mit der relativen Lage von Walzrichtung und ursprünglichem Kristallgitter. Eine Änderung dieser relativen Lage verursacht eine entsprechende Änderung der Walzstruktur*. Eine symmetrische Walzstruktur wird bei diesem Walzgrad und (wie Röntgenaufnahmen nach-

* Vgl. S. Tanaka, l. c., siehe weiter Fig. 8 und 9.

gewiesen haben) auch bei viel stärker ausgewalzten Proben im allgemeinen nicht erhalten. Dies stimmt überein mit dem Befund von F. Wever* bezüglich der Walzstruktur von Aluminiumeinkristallen. Wever be-

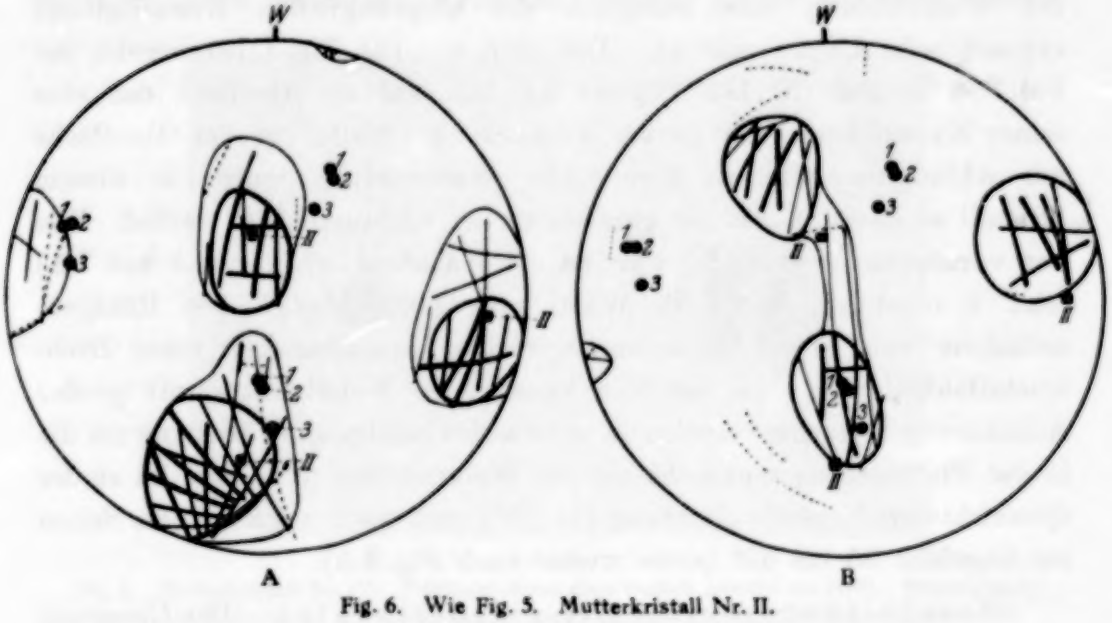


Fig. 6. Wie Fig. 5. Mutterkristall Nr. II.

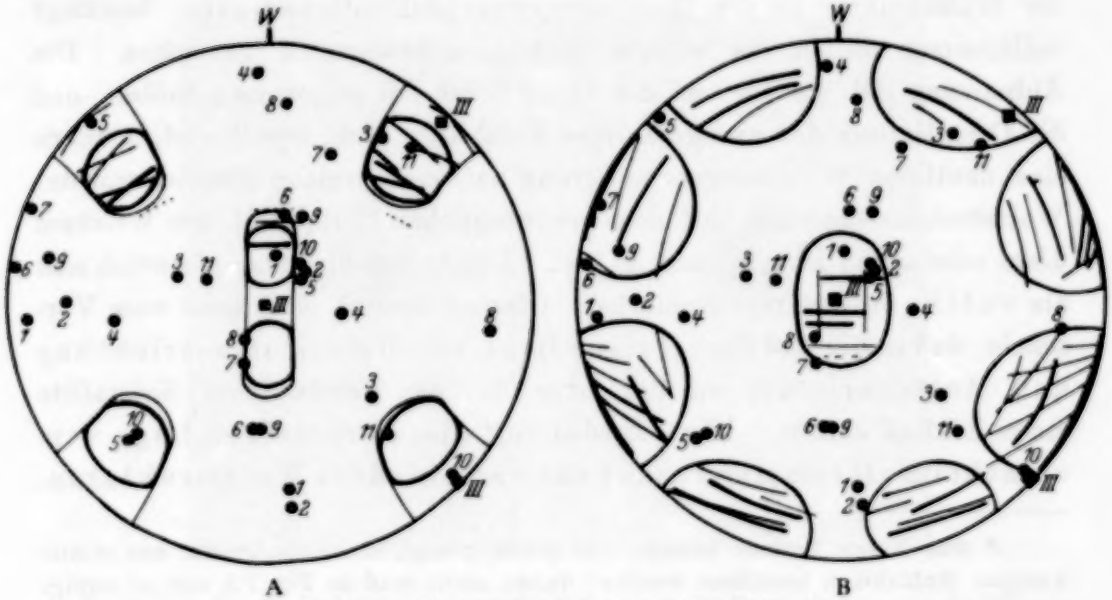


Fig. 7. Wie Fig. 5. Mutterkristall Nr. III.

merkt, daß man zwar für die Kristallitanordnung im Grenzzustand sehr starken Walzens eine hinsichtlich der Normal-, Walz- und Querrichtung symmetrische Anordnung erwarten muß, daß sich aber diese Symmetrie

* F. Wever, l. c., S. 76; siehe auch S. Tanaka, l. c.

aus der zufälligen Lage des Ausgangskristalls sogar bei hohen Bearbeitungsgraden nur kaum erkennbar herausschält.

Eine symmetrische Walzstruktur wird natürlich wohl erhalten, wenn die Walzrichtung eine bezüglich des ursprünglichen Kristallgitters symmetrische Lage einnimmt. Das war, wie aus Fig. 1 hervorgeht, der Fall bei Kristall Nr. III. Dieser Kristall war so orientiert, daß eine seiner Kubusflächen mit großer Annäherung parallel zu der Oberfläche des Aluminiumplättchens war. Die Walzrichtung wurde in diesem Kristall so gewählt, daß sie parallel zu der Richtung [110] verlief. Wie von vornherein zu erwarten war, ist die Walzstruktur (Fig. 4 A und 7 A) jetzt symmetrisch bezüglich Walz- und Querrichtung. Die Röntgenaufnahme von Fig. 4 A hat ausgesprochen den Charakter einer Drehkristallaufnahme*. In der Tat kann diese Walzstruktur mit großer Annäherung betrachtet werden als entstanden zufolge einer Drehung um die in der Plattenebene senkrecht auf der Walzrichtung (also parallel zu der Querrichtung) liegende Richtung $[\bar{1}10]$**, und zwar nach beiden Seiten um ungefähr 35 bis 40° (siehe weiter auch Fig. 9 A).

Bearbeitungsrekristallisationsstruktur. Der Übergang der Walzstruktur in die Bearbeitungsrekristallisationsstruktur bestätigt vollkommen die in der vorigen Mitteilung erwarteten Tatsachen. Die Aufnahmen 2 B bis 4 B und die Fig. 5 B bis 7 B zeigen unmittelbar, daß die Orientierung der neu gebildeten Kristallite nicht regellos ist, sondern eine deutliche*** Vorzugsorientierung aufweist, welche überdies mit der Walzstruktur (und also mit dem ursprünglichen Einkristall, aus welchem diese entstanden ist) zusammenhängt. Dieser Zusammenhang erweist sich als vollkommen reproduzierbar. Ferner kommt jetzt auch zum Vorschein, daß in der Tat die relative Lage von Deformationsrichtung und Mutterkristall auf die Lage der neu entstandenen Kristallite einen Einfluß ausübt. Eine Änderung dieser relativen Lage verursacht im allgemeinen nicht nur verschiedene Walzstrukturen,

---

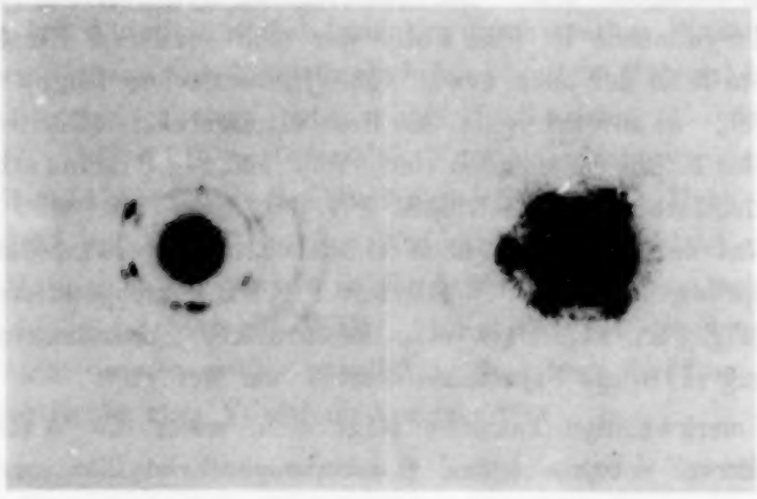
* Aus diesem Grunde konnte, wie schon gesagt, die Walzstruktur aus relativ wenigen Aufnahmen bestimmt werden; darum sieht man in Fig. 7 A nur so wenige Kurvenstücke von Debye-Scherrer-Kreisen gezeichnet.

** Es zeigt sich hier (und auch in Fig. 9 A) deutlich, daß es nicht möglich ist, wie R. Glocker (ZS. f. Phys. **31**, 386, 1925) es für den Fall von Walzblechen aus ursprünglich polykristallinischem Material vorschlägt, die Walzstruktur immer als eine „beschränkte Faserstruktur" mit der Walzrichtung als Faserachse aufzufassen. Hierauf haben auch schon F. Wever (l. c., S. 85) und Frhr. v. Göler und G. Sachs (ZS. f. Phys. **41**, 886, 1927) hingewiesen.

*** Dies ist nicht immer der Fall: siehe Fig. 9 B.

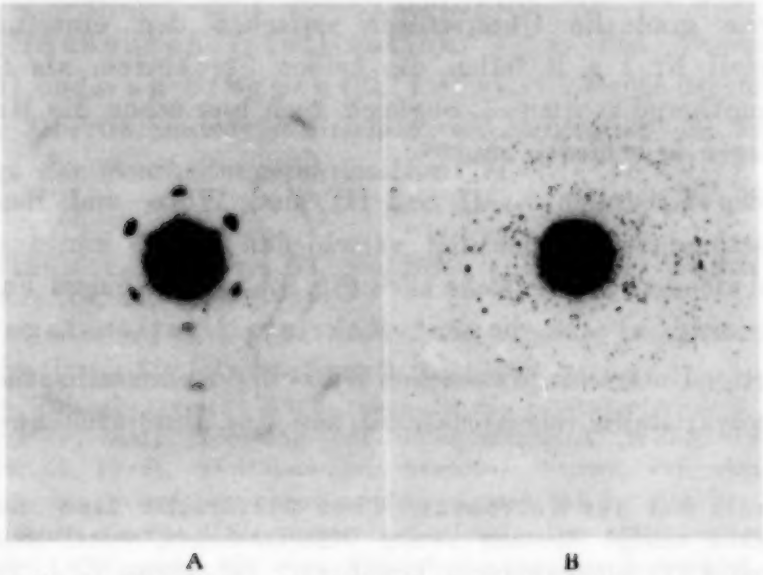
sondern auch verschiedene Bearbeitungsrekristallisationslagen.

Hieraus kann gefolgert werden, daß dies insbesondere gelten muß für zwei Teile desselben Kristalls, welche jedoch in verschiedenen



A B

Fig. 8. Mutterkristall Nr. IV. Plättchenebene ursprünglich parallel zu (110). Walzrichtung (vertikale Richtung in der Figur) parallel zu [$\bar{1}$10]. A Walzbild, B Rekristallisationsbild.



A B

Fig. 9. Wie Fig. 8; Walzrichtung (vertikale Richtung in der Figur) aber parallel zu [001].

Richtungen gewalzt sind. Zur Illustration hiervon mögen die Fig. 8A und 8B und die Fig. 9A und 9B dienen. Sie stellen Röntgenaufnahmen bei senkrechter Durchstrahlung zweier Walzproben (Walzgrad $^1/_4$) desselben Kristalls vor. Der Kristall war so orientiert, daß eine Rhombendodekaederebene (110) mit großer Annäherung parallel zu der Oberfläche

des Aluminiumplättchens war. Bei den Aufnahmen von Fig. 8 war die Walzrichtung ursprünglich parallel zu der Richtung [$\bar{1}10$], bei den Aufnahmen von Fig. 9 dagegen senkrecht darauf, also parallel zu der Richtung [001]. Wie von vornherein erwartet werden kann, sind die Aufnahmen bezüglich Walz- und Querrichtung symmetrisch (der geringe Mangel an Symmetrie ist eine Folge der nicht exakten Einstellung des Mutterkristalls in der oben erwähnten symmetrischen Lage). Sie zeigen nun deutlich, daß sowohl Walz- als Bearbeitungsrekristallisationsstruktur in den beiden Fällen verschieden sind. Während Fig. 8 B eine sehr deutliche Vorzugsorientierung aufweist, läßt Fig. 9 B diese nur sehr undeutlich erkennen (es darf vielleicht noch einmal betont werden, daß die Aufnahmen reproduzierbar sind). Die mit Fig. 9 B korrespondierende Walzstruktur (Fig. 9 A) kann als eine beschränkte Faserstruktur mit der Querrichtung [$\bar{1}10$] als Faserachse beschrieben werden*.

Eine merkwürdige Tatsache zeigt sich, wenn die Walzstrukturen mit den ihnen entsprechenden Bearbeitungsrekristallisationsstrukturen verglichen werden. Sie kann vielleicht am besten so ausgedrückt werden, daß im allgemeinen die Maxima der Kristallitlagen in Walz- und Bearbeitungsrekristallisationsstruktur nicht zusammenfallen. Es gibt aber beträchtliche graduelle Unterschiede zwischen den einzelnen Fällen. Beim Kristall Nr. I z. B. fallen die beiden Strukturen, als Ganzes betrachtet, annähernd zusammen, obgleich auch hier schon die Maxima der Kristallitlagen verschieden sind**.

Bei den Kristallen Nr. II und III sind Walz- und Bearbeitungsrekristallisationsstruktur deutlich verschieden [Fig. 3 und 4 und Fig. 6 und 7; insbesondere Fig. 4 (siehe auch Fig. 8)]. In so einem Falle werden wir von einer „verschobenen" Rekristallisationslage sprechen.

Derartige Unterschiede zwischen Walz- und Rekristallisationsstruktur sind bei polykristallinischem Material aus den Untersuchungen anderer

---

* Zusatz bei der Korrektur. Diese Walzstruktur kann man sich entstanden denken zufolge Gleitung zweier Oktaederebenen, wobei sich in jeder Oktaederebene zwei Gleitrichtungen bestätigen. Vgl. hierzu G. J. Taylor, The Distortion of Cristals of Aluminium under Compression II, Proc. Roy. Soc. (A) **116**, 16, 1927, insbesondere S. 31 bis 38.

** Wird aber dieser Kristall weniger stark gewalzt, dann fallen auch die Maxima augenscheinlich zusammen. Dies scheint jedenfalls aus Fig. 10 A und 10 B hervorzugehen. Diese Figuren stellen Aufnahmen (bei senkrechter Durchstrahlung) dar von einem Teile des Mutterkristalls Nr. I, welcher zwar in derselben Richtung W, aber nur auf die Hälfte der Dicke ausgewalzt worden war. Die auf den beiden Aufnahmen sichtbaren Teilstücke von Debye-Scherrer-Kreisen sind genau dieselben.

Forscher bekannt. So ist die Rekristallisationslage von gewalztem Silber- und Kupferblech* und die von bei hoher Temperatur geglühtem Kupferdraht** hinsichtlich der ursprünglichen Walz- bzw. Ziehstruktur „verschoben". Dagegen fallen bei sehr reinem Aluminiumdraht*** die beiden Strukturen augenscheinlich zusammen. Dasselbe scheint auch der Fall zu sein bei Aluminiumblech, welches durch starkes Walzen parallel einer einzigen Richtung aus ursprünglich feinkörnigem Material hergestellt worden ist, besonders wenn sehr reines (99,9 %iges) Aluminium verwendet wird. Fig. 11 B, welche eine Röntgenaufnahme eines solchen geglühten Bleches vorstellt, zeigt Häufungsstellen auf den Debye-Scherrer-Kreisen, welche mit denjenigen der Walzstruktur (Fig. 11 A) zusammenfallen (der Mangel an Symmetrie in den beiden Strukturen, welcher wohl eine Folge davon ist, daß die Walzrichtung während des ganzen Walzvorganges nicht immer genau parallel zu derselben Richtung war, läßt dies noch deutlicher zum Vorschein kommen****).

Es ist im jetzigen Stadium unserer Kenntnis der Deformations- und Rekristallisationsstrukturen noch nicht klar, worauf das verschiedene Verhalten bei der Bearbeitungsrekristallisation in den verschiedenen Fällen zurückgeführt werden muß (siehe ferner den Schluß dieser Arbeit).

Oberflächenrekristallisation. Aus den Versuchen von van Arkel und van Bruggen (ZS. f. Phys., l. c.) geht hervor, daß der Prozeß der Oberflächenrekristallisation wahrscheinlich ein anderer ist als derjenige der Bearbeitungsrekristallisation.

---

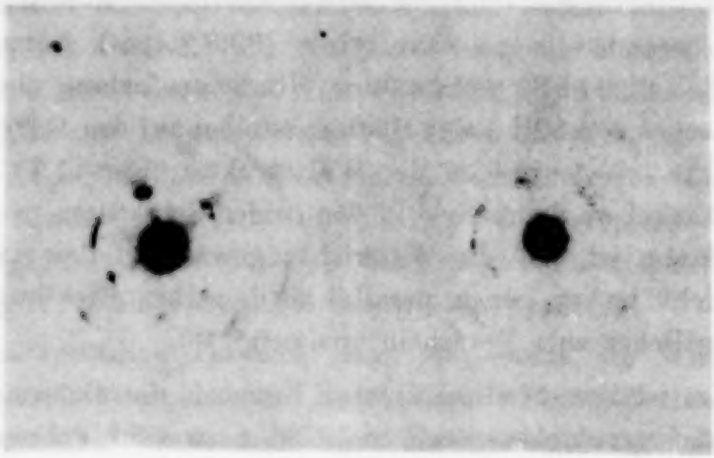
* R. Glocker, ZS. f. Phys. **31**, 386, 1925; R. Glocker und H. Widmann, ZS. f. Metallkde. **19**, 41, 1927.

** E. Schmid und G. Wassermann, ZS. f. Phys. **40**, 451, 1926.

*** Dieselben, ZS. f. techn. Phys. **9**, 106, 1928.

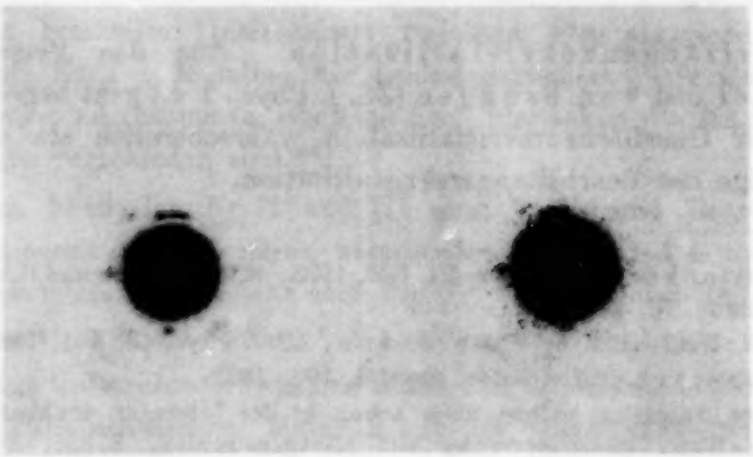
**** Diese Tatsache, welche auch schon in der Literatur erwähnt worden ist (siehe Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 333, 1927; ZS. f. Metallkde. **19**, 41, 1927), wird deswegen besonders betont, weil eben gewalztes Aluminium als ein Beispiel genannt worden ist, daß bei der Rekristallisation die Bildung des neuen Kornes völlig ungeordnet erfolgt. Das Auftreten der genannten Häufungsstellen wird nicht als eine Rekristallisationslage betrachtet, da augenscheinlich auch viele regellos orientierte Kristallite anwesend sind, und die Häufungsstellen bei längerem Erhitzen zufolge der Bildung größerer Kristalle verschwinden. Im Gegensatz dazu kommt es uns, im Zusammenhang mit dem hier besprochenen und mit dem, was über Oberflächenrekristallisation mitgeteilt werden wird, vor, daß die Lage der bei der Rekristallisation gebildeten Kristallite wohl immer durch den vorangegangenen Deformationsprozeß mitbestimmt wird, und das Auftreten der Häufungsstellen eben als eine sich auch in diesem Falle äußernde, sei es auch sehr gestreute, Bearbeitungsrekristallisationslage betrachtet werden muß.

Diese Autoren beobachteten, daß unter geeigneten Umständen bei der Oberflächenrekristallisation die Gebiete, welche vor der Kaltbearbeitung aus einem einzigen Kristall bestanden, wieder in einen neuen Kristall übergingen, und ferner, daß während der Erhitzungsdauer die Reflexionen dieser Gebiete (welche Reflexionen sich vor der Erhitzung nur schwach unterschieden) allmählich deutlicher wurden, bis schließlich



A B

Fig. 10. Wie Fig. 2. Mutterkristall Nr. I, Walzgrad jedoch nur $^1/_2$ (statt $^1/_4$).



A B

Fig. 11. Gewalztes polykristallinisches Aluminiumblech von sehr großer Reinheit (99,9%). A Walzbild, B Rekristallisationsbild. Walzrichtung vertikal.

sich aus jedem von ihnen ein großer Kristall entwickelt hatte. Diese Tatsachen machen den Eindruck (l. c., S. 524), als ob das Fortschreiten der Oberflächenrekristallisation als ein Zusammenwachsen von ungefähr gleich orientierten Kristalliten aufgefaßt werden muß, und nicht als das Anwachsen von einem bestimmten Kern aus*.

* Vgl. in diesem Zusammenhang auch die Arbeit von M. v. Schwarz über die Sammelkristallisation bei Kupfer, ZS. f. Metallkde. 7, 124, 1915.

Dieser Eindruck wird bestätigt, wenn man das Wachsen eines Kristalls bei der Oberflächenrekristallisation mittels Laue-Aufnahmen verfolgt. Einige Aufnahmen mögen dies illustrieren. Sie beziehen sich auf den Kristall Nr. III und schließen sich an die in Fig. 4 reproduzierten Aufnahmen an. Die während 5 sec auf 600° C geglühte Walzprobe

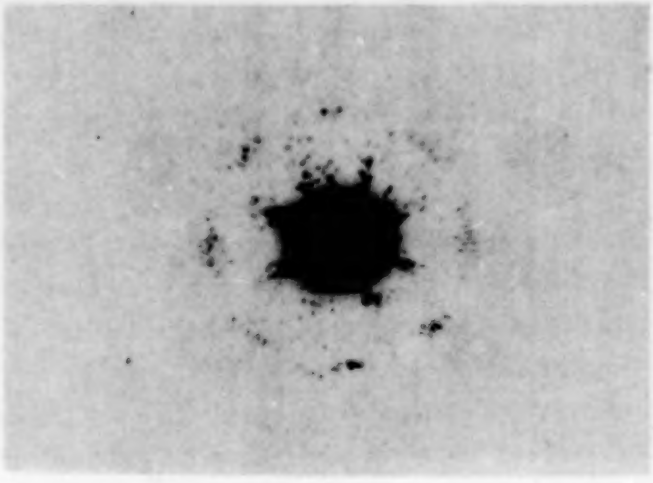


Fig. 12. Rekristallisationsbild von einem Teile des gewalzten Mutterkristalls Nr. I nach längerem Erhitzen (vgl. Fig. 4 B).

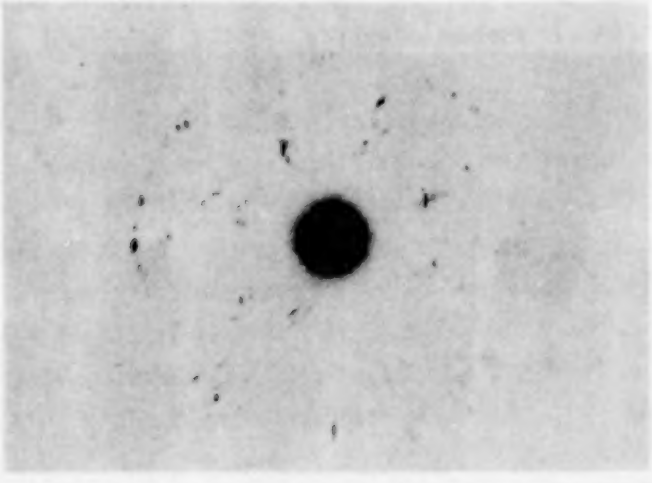
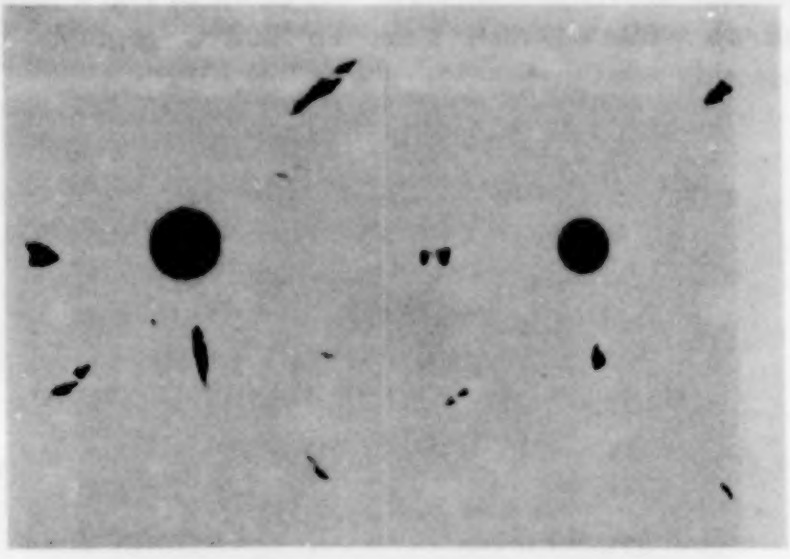


Fig. 13. Wie Fig. 12. Erhitzungsdauer aber noch länger (2 Stunden).

(Fig. 4 B) ging bei längerem Erhitzen in ein grobkörniges Gefüge über (Fig. 12). Nach zweistündigem Erhitzen bildete sich in einem Teile der Walzprobe eine Anzahl größerer Kristalle*. Der noch übriggebliebene

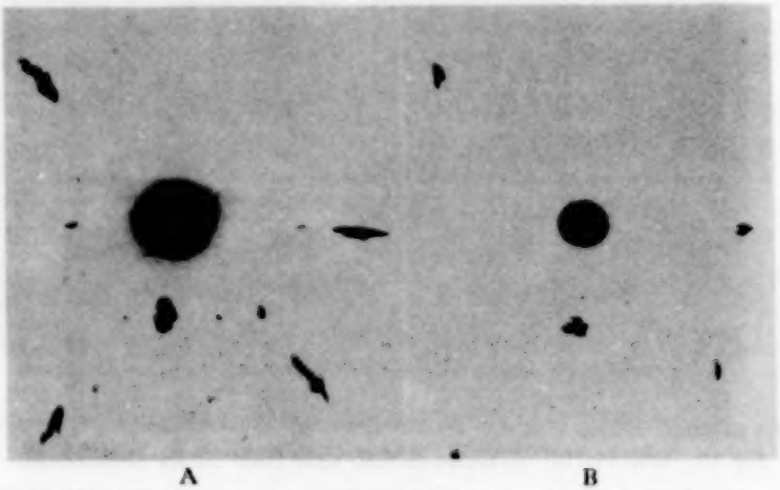
* Die hierfür benötigte Erhitzungsdauer hängt von noch teilweise unbekannten Faktoren ab, jedenfalls von der Reinheit des Ausgangsmaterials (siehe van Arkel und van Bruggen, l. c.). Öfters entstanden größere Kristalle erst nach mehrtägigem Erhitzen.

grobkörnige Teil ließ, wie eine Röntgenaufnahme zeigte, noch die ursprüngliche Vorzugsorientierung erkennen, sei es auch viel weniger deutlich als zuerst (Fig. 13). Fig. 14 A und Fig. 15 A stellen Laue-Aufnahmen von



A B

Fig. 14. „Ausheilender" Einfluß des längeren Erhitzens bei Oberflächenrekristallisation.
A Laue-Aufnahme eines gewachsenen „Einkristalls" nach einer Erhitzungsdauer von 1 bis 2 Stunden
B Laue-Aufnahme desselben Kristalls nach einer weiteren Erhitzung von 5 Stunden.



A B

Fig. 15. Wie Fig. 14. Ein anderer Kristall aus derselben Walzprobe.

zwei der größeren Kristalle dar. Sie zeigen, daß die „Einkristallnatur" noch sehr unvollkommen ist. Eine weitere Erhitzung von 5 Stunden hat aber einen stark „ausheilenden" Einfluß, wie aus den Aufnahmen Fig. 14 B und Fig. 15 B derselben Kristalle hervorgeht: die entsprechenden Interferenzflecke sind jetzt viel schärfer begrenzt. Zuletzt ist in Fig. 16

die Laue-Aufnahme des größten entstandenen Kristalls (Nr. 10 in Fig. 7A und 7B) wiedergegeben worden: die Einkristallnatur dieses Kristalls ist nicht von derjenigen eines durch Bearbeitungsrekristallisation entstandenen Kristalls verschieden*.

Die Resultate der Orientierungsbestimmung der zufolge des längeren Erhitzens gebildeten Kristalle sind, wie schon gesagt, zusammen mit den Walz- bzw. Bearbeitungsrekristallisationsstrukturen in denselben Projektionsfiguren (Fig. 5, 6, 7) untergebracht. Wie aus diesen Figuren hervorgeht, wurde bei den Kristallen Nr. I, II und III die Orientierung von bzw. 16, 3 und 11 neu entstandenen Kristallen bestimmt**.

Die gefundenen Lagen dieser Kristalle weisen eine große Streuung auf, und es scheint auf den ersten Blick kaum möglich, die Resultate unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen. Bei einer näheren Betrachtung stellen sich jedoch einige wichtige Tatsachen heraus.

Die Fig. 5, 6 und 7 zeigen nämlich, daß die Orientierung der Kristalle nicht als vollkommen regellos betrachtet werden kann. In erster Linie haben sowohl bei Kristall Nr. I als auch bei Nr. II und III mehrere der neuen Kristalle ungefähr dieselbe Orientierung. So z. B.:

die Kristalle 1—6—9—10—11—12—14—15—16, 2—3, 4—5 beim Mutterkristall Nr. I,

alle drei Kristalle 1—2—3 (insbesondere 1—2) beim Mutterkristall Nr. II,

die Kristalle 1—2, 3—11, 5—10, 6—9 beim Mutterkristall Nr. III.

Diese Tatsache wird sehr wahrscheinlich wohl kein Zufall sein*** und zusammenhängen mit der Beobachtung von van Arkel und van Bruggen (siehe oben), daß unter geeigneten Umständen bei der Oberflächenrekristallisation aus einem einzigen Mutterkristall wieder ein Kristall entstehen kann.

An zweiter Stelle zeigt eine Betrachtung der Projektionsfiguren, daß die Lage der entstandenen Kristalle augenscheinlich mit der Walzstruktur zusammenhängt. Insbesondere ist dies deutlich im Falle der Mutterkristalle Nr. I und II (Fig. 5A und 6A). Bei Mutterkristall Nr. III (Fig. 7A) ist es jedoch nur für einige der neuen Kristalle der Fall****.

* Vgl. Fußnote ** auf S. 91.

** Außer diesen Kristallen zeigten die geätzten (während verschiedener Stunden geglühten) Walzproben auch noch feinkörnige Gebiete, wo das Kristallwachstum nicht so weit fortgeschritten war.

*** Mehrere dieser Kristalle haben sich in ganz verschiedenen Teilen derselben Walzprobe entwickelt.

**** Weitaus der größte der gewachsenen Kristalle war bei dem Mutterkristall Nr. 10. Wie Fig. 7A zeigt, liegt dieser Kristall in der Walzstruktur (vgl. aber weiter Fußnote ** auf S. 91).

Wie dem auch sein mag, als eine merkwürdige Tatsache stellt sich bei einer Betrachtung der Fig. 5B, 6B und 7B heraus, daß die Kubuspole der zufolge längeren Erhitzens gebildeten Kristalle durchschnittlich jedenfalls nicht in die Maxima der Kubuspolgebiete der Bearbeitungsrekristallisationsstruktur fallen. Als die vorliegende Arbeit in Angriff genommen wurde, wurde das Gegenteil eben für möglich gehalten*. Die Versuchsergebnisse weisen aber nach, daß dies nicht zutrifft.

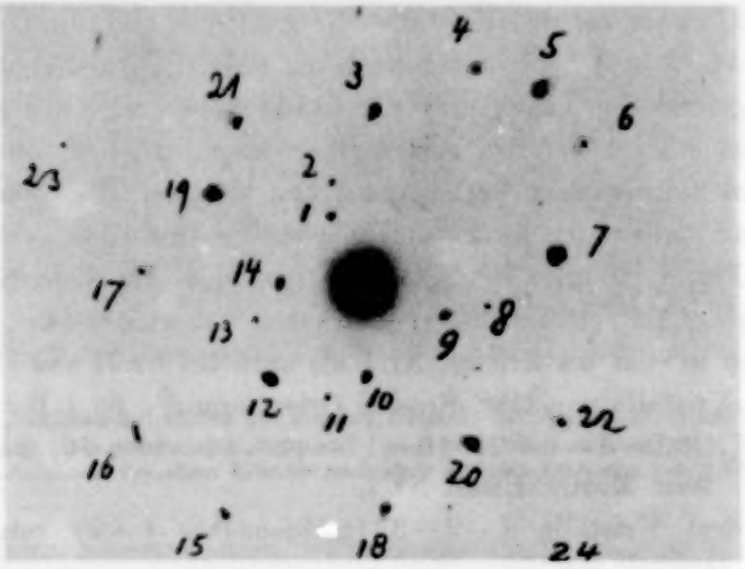


Fig. 16. Laue-Aufnahme eines durch Oberflächenrekristallisation entstandenen Einkristalls (Nr. 10 in Projektionsfigur 7).

Im großen und ganzen erscheint also die Annahme begründet, daß die Lage der zufolge Oberflächenrekristallisation gebildeten Kristalle mit der ursprünglichen Walzstruktur zusammenhängt, jedoch verschieden sein kann von der röntgenographisch festgelegten Bearbeitungsrekristallisationsstruktur. Längeres Erhitzen wird in bestimmten Fällen letztgenannte augenscheinlich zum Verschwinden bringen können, ohne daß aber das sich bildende grobkristallinische Gefüge eine regellose Orientierung aufzuweisen braucht.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung über die Rekristallisation von gewalzten Aluminiumeinkristallen geht hervor, daß der Verlauf von Bearbeitungs- und Oberflächenrekristallisation noch verschiedene nicht erklärte Tatsachen zeigt.

---

* Um aus der stereographischen Projektion abzuleiten, daß zwei Kristalle oder Kristallgebiete genau oder annähernd dieselbe Orientierung haben, ist es notwendig, daß alle drei Kubuspole (von den Lagen dieser Pole können zwei als willkürlich betrachtet werden) genau oder annähernd zusammenfallen.

Bezüglich der Bearbeitungsrekristallisation wird eine einwandfreie Theorie der sich hierbei abspielenden Prozesse imstande sein müssen zu erklären, welche Faktoren das Auftreten einer Vorzugsorientierung in den Lagen der neuen Kristallite beherrschen, und wodurch diese Lagen bestimmt werden. Insbesondere muß eine Erklärung gefunden werden, warum in dem einen Falle eine stark ausgeprägte Anisotropie der Kristallitlagen vorhanden ist, während im anderen Falle dies viel weniger zutrifft*. Schließlich bleibt die Frage zu lösen, wovon es abhängt, ob die auftretende Bearbeitungsrekristallisationsstruktur bezüglich der ursprünglichen Walzstruktur „verschoben" ist oder nicht.

Hinsichtlich der Oberflächenrekristallisation kann nur gesagt werden, daß das Resultat der Orientierungsbestimmung der zufolge des längeren Erhitzens gebildeten Kristalle den Eindruck macht, daß dieser Prozeß nicht bloß als ein Weiterwachsen der Kristallite aufgefaßt werden kann, welche zusammen die röntgenographisch festgelegte Bearbeitungsrekristallisationsstruktur bilden**. Auch diese Tatsache bedarf einer weiteren Untersuchung.

Es kann erwartet werden, daß eine tiefgehende Kenntnis des Feinmechanismus des Deformationsprozesses den Schlüssel für die Lösung der erwähnten Probleme liefern wird. Unterschiede in diesem Feinmechanismus bei verschiedenen Metallen und Deformationsarten werden wohl die tieferen Ursachen der auftretenden Verschiedenheiten bei der Bearbeitungsrekristallisation sein. Insbesondere wird es wichtig sein, nachzuforschen, inwieweit Zwillingsbildung*** bei der Deformation eine Rolle spielt.

Es ist beabsichtigt, zu versuchen, durch ein fortgesetztes und detailliertes Studium der Deformation und Rekristallisation von Einkristallen diese Fragen der Lösung näherzubringen.

Eindhoven, Natuurk. Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Dezember 1928.

---

* Sogar Teile desselben Mutterkristalls, welche aber in verschiedenen Richtungen gewalzt worden sind, weisen einen derartigen Unterschied auf: dies geht deutlich aus Fig. 8B und 9B hervor, welche diesen Fall illustrieren können. Fig. 8B zeigt eine ausgesprochene Vorzugsorientierung, in Fig. 9B ist diese aber nur schwach zu erkennen.

** Vgl. in diesem Zusammenhang M. v. Schwarz, l. c., S. 137. Es ist aber wohl wahrscheinlich, daß ein Weiterwachsen dieser Kristallite ebenso stattfindet. Möglicherweise gehören hierzu z. B. bei Mutterkristall Nr. III einige der durch mehrstündiges Erhitzen auf 600° C gebildeten Kristalle (Fig. 7A und 7B). Besonders bei diesem Kristall liegen nämlich die Kubuspole eines Teiles der neuen Kristalle wenigstens ebenso dicht bei Kubuspolgebieten der Rekristallisationsstruktur als bei denen der Walzstruktur.

*** Siehe in diesem Zusammenhang C. H. Mathewson, Twinning in Metals, Proc. Inst. of Metals Division 1928, S. 7.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Intensitäten im He-Spektrum als Funktion von Druck und Elektronengeschwindigkeit.

Von Frl. **M. G. Peteri** und **W. Elenbaas** in Utrecht.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1929.)

Aus Messungen der Intensitäten der sichtbaren He-Linien wird ein Auswahlprinzip für Anregung durch Elektronenstoß bestätigt.

Im Anschluß an eine Arbeit von Ornstein, Burger und Kapuscinski* werden hier einige vorläufige Resultate über die Intensitäten der He-Linien im sichtbaren Gebiet mitgeteilt. Die Linien wurden mittels der im hiesigen Institut gebräuchlichen photographischen Methode in Abhängigkeit von Druck und Spannung gemessen.

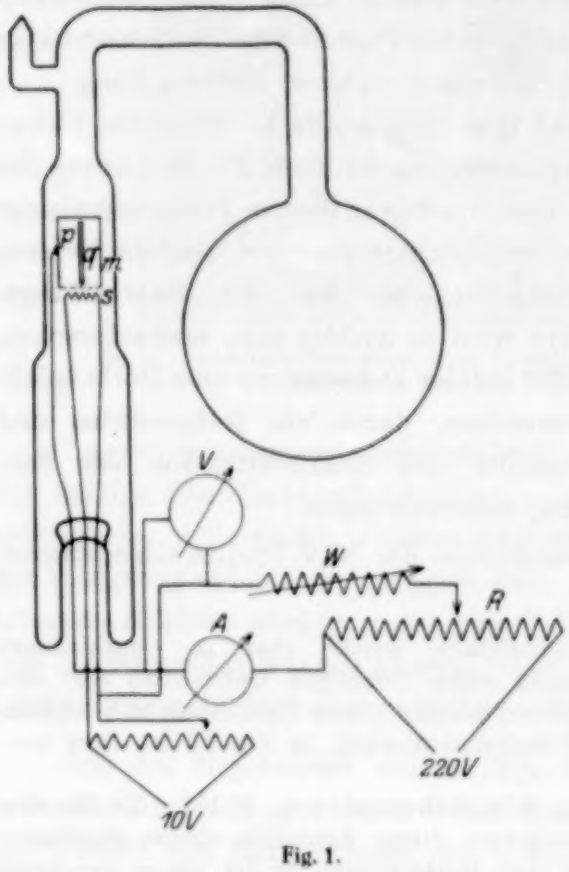


Fig. 1.

Die Messungen sind an zwei Röhren *a* und *b* vorgenommen. Das Rohr *a* ist ein einfaches Geisslerrohr, gefüllt mit He von 6,9 mm Druck; es wurde betrieben mit 1000 Volt Gleichspannung, während zum Zünden ein Induktorium mit einer Außenelektrode benutzt wurde. Der Kapillarquerschnitt war 2,18 mm².

Die Röhre *b* war mit He von 0,045 mm gefüllt und hatte dieselbe Form, wie sie von Ornstein, Burger und Kapuscinski benutzt wurde. Zwischen der Glühspirale *s* (Fig. 1) und der zylinderförmigen Anode *m* wird mittels des Widerstandes *R* eine Spannung angelegt. Die von *s* emittierten Elektronen

* L. S. Ornstein, H. C. Burger und W. Kapuscinski, ZS. f. Phys. **51**, 34, 1928.

treten in den feldfreien Raum p und bringen das He zum Leuchten. Das aus dem Spalt q austretende Licht wurde untersucht.

Die Stromstärke zwischen s und m konnte mittels des Widerstandes W und des Glühstromes variiert werden und wurde auf dem Amperemeter A abgelesen.

Die Linien der Röhre a wurden bei einer Stromstärke von 5 mA mit einer energetisch geeichten Lampe verglichen. Gebraucht wurden Ilford Special Rapid Panchromatic Plates. Die Photometrierung dieser Platten ergab die in der Reihe a der Tabelle 1 aufgeführten Intensitäten in einem willkürlichen Maß. In der zweiten Spalte (b) sind die Intensitäten auf die Intensität der Linie 5876 gleich 100 reduziert.

Tabelle 1.

Wellenlänge	Kombination	a	b	c
6678	$2\,^1P$—$3\,^1D$	840	62,5	236
5876	$2\,^3P$—$3\,^3D$	1350	100	100
5048	$2\,^1P$—$4\,^1S$	11,4	0,84	25,5
5016	$2\,^1S$—$3\,^1P$	94	7,0	198
4922	$2\,^1P$—$4\,^1D$	32	2,37	33,4
4713	$2\,^3P$—$4\,^3S$	32	2,37	19,1
4472	$2\,^3P$—$4\,^3D$	106	7,85	21,6
4438	$2\,^1P$—$5\,^1S$	1,53	0,114	10,6
4388	$2\,^1P$—$5\,^1D$	4,55	0,338	16,5
4169	$2\,^1P$—$6\,^1S$	0,25	0,0185	3,15
4144	$2\,^1P$—$6\,^1D$	1,25	0,093	5,25
4121	$2\,^3P$—$5\,^3S$	4,0	0,295	5,6
4026	$2\,^3P$—$5\,^3D$	19,7	1,46	15,4
3965	$2\,^1S$—$4\,^1P$	7,1	0,53	40
3889	$2\,^3S$—$3\,^3P$	385	28,5	150

Das Zusammenfallen der Linien 4026 ($2\,^3P$—$5\,^3D$) und 4024 ($2\,^1P$—$7\,^1S$) kann in der Messung der Intensität von 4026 keinen großen Fehler geben, da die Intensität der $2\,^1P$—$7\,^1S$ sehr klein sein wird, weil $2\,^1P$—$6\,^1S$ schon sehr schwach ist im Vergleich mit 4026. Der Fehler wird kleiner sein als 1 %.

In der Folge wurde diese Röhre bei 5 mA als Vergleichungsröhre benutzt, da es leichter ist, Linien untereinander zu vergleichen, als Linien mit einem kontinuierlichen Spektrum, während überdies im letzten Falle für Dispersion und Abbildung korrigiert werden muß. Weil das He-Spektrum wenige Linien hat, ist es möglich, den Spalt des Spektrographen breit zu wählen. Dadurch kommen breite Linien auf die Platten, was das Photometrieren sehr erleichterte.

Die Röhre *b* wurde bei einer Stromstärke von 30 mA und einer Spannung zwischen *s* und *m* (Fig. 1) von 60 Volt mit *a* verglichen und ergab, die Intensität von 5876 wieder 100 gesetzt, die Werte in der Spalte *c* der Tabelle 1. Obwohl die Stromstärke hier 6 mal so groß ist wie bei der Röhre *a*, ist die Stromdichte wahrscheinlich etwas kleiner.

Ordnen wir die Linien nach den verschiedenen Serien, so finden wir Tabelle 2.

Die letzte Spalte gibt an, wievielmal stärker die Linie bei 0,045 mm ist als bei 6,9 mm, wenn man dieses Verhältnis für 5876 1 setzt.

Tabelle 2.

Wellenlänge	Kombination	6,9 mm	0,045 mm	0,045 mm / 6,9 mm
6678	$2\,^1P$—$3\,^1D$	62,5	236	3,8
4922	$2\,^1P$—$4\,^1D$	2,37	33,4	14
4388	$2\,^1P$—$5\,^1D$	0,338	16,5	49
4144	$2\,^1P$—$6\,^1D$	0,093	5,25	56,5
5048	$2\,^1P$—$4\,^1S$	0,845	25,5	30
4438	$2\,^1P$—$5\,^1S$	0,114	10,6	93
4169	$2\,^1P$—$6\,^1S$	0,0185	3,15	170
5016	$2\,^1S$—$3\,^1P$	7,0	198	28,5
3965	$2\,^1S$—$4\,^1P$	0,53	40	75,5
5876	$2\,^3P$—$3\,^3D$	100	100	1,00
4472	$2\,^3P$—$4\,^3D$	7,85	21,6	2,75
4026	$2\,^3P$—$5\,^3D$	1,46	15,4	10,5
4713	$2\,^3P$—$4\,^3S$	2,37	19,1	8,0
4121	$2\,^3P$—$5\,^3S$	0,295	5,6	19
3889	$2\,^3S$—$3\,^3P$	28,5	150	5,3

In jeder Serie nimmt dieser Faktor zu. Das bedeutet also, daß bei niedrigerem Druck die höheren Linien der Serie relativ stärker werden, welches auch zu erwarten war, da die mittlere Weglänge wächst und daher die Elektronen größere Geschwindigkeiten erhalten und die höheren Niveaus stärker angeregt werden.

Vergleichen wir im Singulettsystem die Faktoren von $2\,^1P$—$m\,^1D$ und $2\,^1P$—$m\,^1S$ für gleiches m, so finden wir, daß der Faktor bei $2\,^1P$—$m\,^1S$ 2- bis 3 mal so groß ist wie bei $2\,^1P$—$m\,^1D$.

Beim Triplett trifft dasselbe zu.

Die scharfe Nebenserie steigt also bei niedrigerem Druck stärker an als die diffuse Nebenserie.

Aus einem Vergleich von $2\,^3P$—$m\,^3D$ mit $2\,^3S$—$m\,^3P$ und von $2\,^1P$—$m\,^1D$ mit $2\,^1S$—$m\,^1P$ folgt, daß die Tripletthauptserie ungefähr

7 mal stärker ansteigt als die Triplett–diffuse Nebenserie, und die Singuletthauptserie ungefähr 5 mal stärker als die Singulett–diffuse Nebenserie.

Im Durchschnitt hat also die Intensität der scharfen Nebenserielinien $2^1/_2$ mal und die Intensität der Hauptserielinien 6 mal stärker zugenommen, als die Intensität der diffusen Nebenserielinien.

Bei niedrigerem Druck kommen also relativ zu den D-Niveaus die S-Niveaus stark und die P-Niveaus stärker heraus.

Wie schon in der Arbeit von Ornstein, Burger und Kapuscinski hervorgehoben ist, werden die ^1P-Niveaus vorzugsweise aus dem $1\,^1S$-Niveau angeregt. Mit anderen Worten, was bei Strahlung verboten ist, ist auch, zwar in wenigerem Maße, für Elektronenstoß verboten. Wie in der zitierten Arbeit schon gesagt ist, kommt diese Auswahlregel bei niedrigem Druck zur Geltung, da dann die Wirkung der Atomstöße nicht mehr auftritt.

Die Faktoren der Tabelle 2 sind für die Singulettlinien größer als für die Triplettlinien. Bei niedrigerem Druck tritt also das Singulettsystem hervor. Besonders klar ist dieses an den Triplett-Singulett-Verhältnissen (Tabelle 3) zu sehen. Aus dieser Tabelle erkennen wir, daß bei 0,045 mm das Triplett relativ zum Singulett im Durchschnitt $4^1/_2$ mal stärker ist als bei 6,9 mm.

Tabelle 3.

	6,9 mm	0,045 mm	Faktor
$\frac{2\,^3S-3\,^3P}{2\,^1S-3\,^1P}\left(\frac{3889}{5016}\right)^4$	1,47	0,27	5,4
$\frac{2\,^3P-3\,^3D}{2\,^1P-3\,^1D}\left(\frac{5876}{6678}\right)^4$	0,96	0,25	3,8
$\frac{2\,^3P-4\,^3D}{2\,^1P-4\,^1D}\left(\frac{4472}{4922}\right)^4$	2,3	0,45	5,1
$\frac{2\,^3P-5\,^3D}{2\,^1P-5\,^1D}\left(\frac{4026}{4388}\right)^4$	3,1	0,67	4,6
$\frac{2\,^3P-4\,^3S}{2\,^1P-4\,^1S}\left(\frac{4713}{5048}\right)^4$	2,13	0,57	3,7
$\frac{2\,^3P-5\,^3S}{2\,^1P-5\,^1S}\left(\frac{4121}{4438}\right)^4$	1,95	0,39	5,0

Spannungsvariation. Fig. 2 und 3 geben die Resultate dieser Messungen wieder. In Fig. 2 ist das Triplett-Singulett-Verhältnis als Funktion der Spannung eingetragen.

Bei niedriger Spannung tritt das Triplett mehr hervor. Dieser Befund ist im Einklang mit der theoretischen Voraussage, die Herr

S. R. Oppenheimer uns mitteilte: bei größerer Elektronengeschwindigkeit soll die Auswahlregel von Ornstein und Burger zutreffen und also das Singulett ausschließlich angeregt werden. In einem Rohr mit kleinem Druck nimmt also bei niedriger Spannung das Triplett-Singulett-Verhältnis wieder zu.

In Fig. 3 ist die Intensität der Linien als Funktion der Spannung eingetragen, wobei die Intensität für alle Linien bei 60 Volt gleich 1 gesetzt ist.

Die Linien 3965 und 5016 ($2\,^1S—3\,^1P$ und $2\,^1S—4\,^1P$) fallen am schnellsten ab. Diese Tatsache ist wieder mit der oben erwähnten

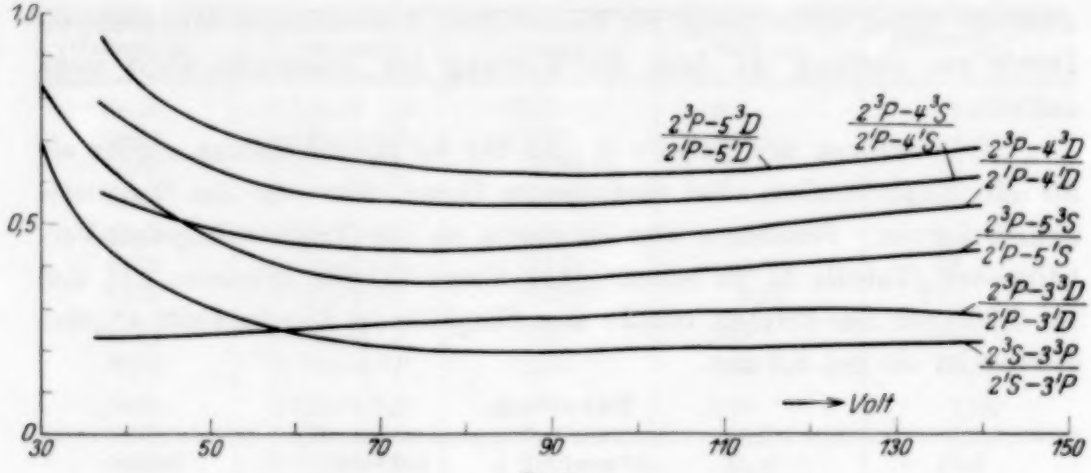


Fig. 2.

Auswahlregel im Einklang, denn gemäß dieser werden die ^1P-Niveaus bei größeren Elektronengeschwindigkeiten bevorzugt. Bei niedrigerer Spannung fallen die P-Niveaus also relativ stark ab.

Allem Anschein nach treffen die Kurven der Singulettlinien 5016 und 3965, die von ^1P-Niveaus ausgehen, bei ihrer Anregungsspannung (bzw. 23 und 23,7 Volt) in die Achse. Dies weist auf eine direkte Anregung der ^1P-Terme hin.

Die Kurven der Triplettlinien 4713 und 4121 sinken am schwächsten. Hier tritt wahrscheinlich nebst direkter Anregung auch indirekte Anregung in hohem Maße auf. Man kann sich dies wie folgt denken: nach der oben erwähnten Regel werden bei großen Elektronengeschwindigkeiten die Übergänge von dem $2\,^3S$-Niveau zu den $m\,^3P$-Niveaus bevorzugt sein. Bei kleinerer Elektronengeschwindigkeit versagt aber diese Auswahlregel und es werden auch die höheren ^3S-Niveaus von dem $2\,^3S$-Niveau angeregt und die $2\,^3P—m\,^3S$-Linien werden also relativ stärker werden.

Wenn diese Erklärung richtig ist, muß also die Linie $2\,^3S - 3\,^3P$ bei kleinerer Spannung relativ stark abfallen. Das ist auch wirklich so. Von den Triplettlinien nimmt die 3889 mit der 4026 am schnellsten ab.

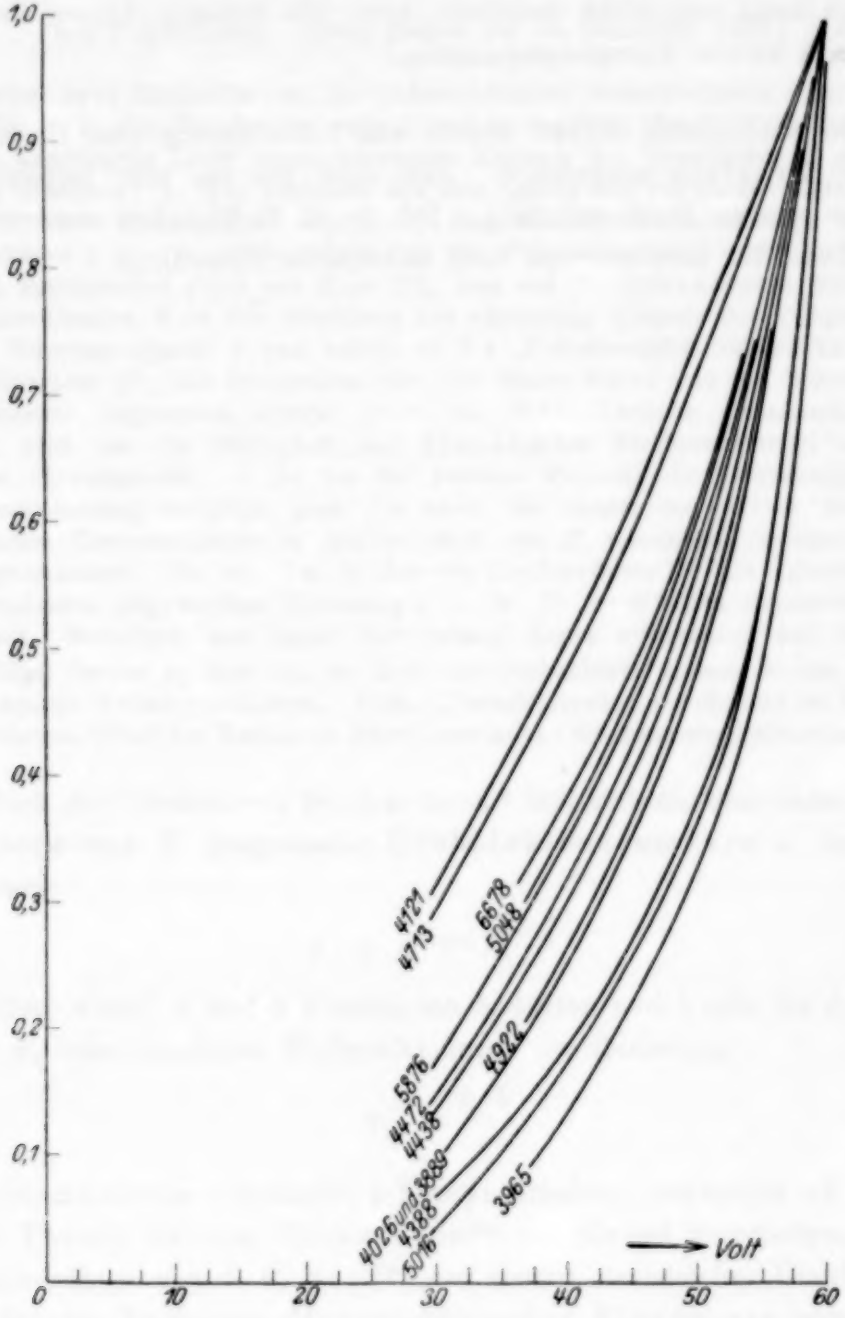


Fig. 3.

Weil die anderen Kurven die Achse in einem Punkt unter der Anregungsspannung des Anfangniveaus zu schneiden scheinen, ist es wahr-

scheinlich, daß auch für diese Linien neben direkter Anregung eine indirekte Anregung stattfindet.

Weiter sehen wir, daß in einer Serie die Kurven schneller abfallen in dem Maße, in welchem die totale Quantenzahl m größer ist. Diese Tatsache kann uns nicht wundern, denn die höheren Linien der Serie haben eine höhere Anregungsspannung.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. L. S. Ornstein ausgeführt. Ihm sind wir für sein fortwährendes Interesse großen Dank schuldig. Frl. Dr. C. E. Bleeker unseren herzlichen Dank für ihre von uns hoch bewerteten Ratschläge.

Über die Gesetzmäßigkeiten der lichtelektrischen Gesamtemission.

Von **Rud. Suhrmann** in Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Dezember 1928.)

Es bestehen zwei Möglichkeiten, die lichtelektrische Gesamtemission einer Metalloberfläche, d. h. die Elektronenmenge i, welche an dem Metall durch Bestrahlen mit dem unzerlegten Licht eines schwarzen Körpers der Temperatur T ausgelöst wird, zu ermitteln: 1. Man bestrahlt mit dem Lichte des schwarzen Körpers und mißt i direkt in Abhängigkeit von T. 2. Man mißt die lichtelektrische Empfindlichkeitskurve $f(\nu)$ (in Abhängigkeit von der Schwingungszahl ν des auslösenden Lichtes), multipliziert $f(\nu)$ mit $E(\nu, T)$, dem aus der Planckschen Strahlungsformel berechneten Wert der Strahlung des schwarzen Körpers der Temperatur T bei der Schwingungszahl ν und erhält so die „Gesamtempfindlichkeitskurve" bei der Temperatur T. Die Integration der von dieser Kurve und der Schwingungszahlenabszisse begrenzten Fläche liefert die lichtelektrische Gesamtemission i. Hierbei wird nur die Gültigkeit der Planckschen Strahlungsformel im Ultravioletten vorausgesetzt. — Da bei der zweiten Methode die Ungenauigkeit der Temperaturmessung wegfällt, sind die nach ihr ermittelten Werte der lichtelektrischen Gesamtemission in Abhängigkeit von T wesentlich genauer als die direkt gemessenen. Sie erlauben in der von Richardson für die lichtelektrische Gesamtemission aufgestellten Gleichung $i = M \cdot T^r \cdot e^{-n/T}$ den Exponenten r zu berechnen. Berechnet man unter Verwendung dieses r-Wertes n und damit die langwellige Grenze ν_0 bzw. λ_0, so liegt die beobachtete Grenze λ' um einige Å nach längeren Wellen verschoben. Diese „Verschmierung" der Grenze ist bereits in einer früheren Arbeit des Verfassers durch zusätzliche Wärmeenergie gedeutet worden.

Nach der Theorie von Richardson* läßt sich die von einem Körper der Temperatur T ausgesandte Glühelektronenmenge J durch die Gleichung

$$J = A \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{b}{T}} \tag{1}$$

darstellen, wobei A und b Konstanten bedeuten und b mit der Austrittsarbeit ψ_0 beim absoluten Nullpunkt durch die Beziehung

$$\psi_0 = \frac{b \cdot k}{\varepsilon} \tag{2}$$

(k Boltzmannsche Konstante, ε Elementarladung) verknüpft ist. Analog dieser Theorie ist von Richardson** auf Grund thermodynamischer und neuerdings von S. C. Roy*** auf Grund statistischer Überlegungen auch für die Emission lichtelektrischer Elektronen eine gleiche

* The Electron Theory of Matter, S. 450—455. 1914.
** Phil. Mag. **23**, 594, 1912; **27**, 476, 1914.
*** Ebenda **50**, 250, 1925.

Beziehung aufgestellt worden, welche besagt, daß die photoelektrische Gesamtemission i, d. h. die Elektronenmenge, die durch die Lichtstrahlung eines schwarzen Körpers der Temperatur T an einem bestrahlten Metall (bei vollständiger Absorption der auffallenden Strahlung) zur Auslösung gelangt, durch die Gleichung

$$i = M \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{n}{T}} \tag{3}$$

dargestellt wird, wobei M und n wiederum Konstanten bedeuten und n durch die Gleichungen

$$\Phi_0 = \frac{n \cdot k}{\varepsilon}, \qquad \nu_0 = \frac{\Phi_0 \cdot \varepsilon}{h} \tag{4}$$

mit der Austrittsarbeit Φ_0 bzw. mit der langwelligen Grenze ν_0 der Photoelektronen in Beziehung steht.

In einer vor einiger Zeit erschienenen Arbeit* konnte ich nachweisen, daß diese Theorie mit dem experimentellen Befund in gutem Einklang steht, und daß man in der Lage ist, aus der Neigung der „lichtelektrischen Geraden", die sich in gleicher Weise wie die Richardsongerade der Glühelektronenemission erhalten läßt, die rote Grenze ν_0 zu berechnen.

In der vorliegenden Arbeit möchte ich zeigen, daß man auf Grund der Messungen und Überlegungen der erwähnten Untersuchung sogar genauere Angaben über den Exponenten von T, der in der Theorie von Richardson und S. C. Roy den Wert 2 besitzt, machen kann, während man diesen Exponenten bei der Darstellung glühelektrischer Messungen von vornherein der Theorie entsprechend zu 2 annehmen muß, da deren Genauigkeit nicht hinreicht, um eine eindeutige Entscheidung über seine Größe herbeizuführen.

Zugleich möchte ich in dieser Arbeit nachweisen, daß einige Einwände, die Herr A. Becker in seiner vor einiger Zeit erschienenen interessanten Arbeit** gegen die von mir angewandte Methode der Ermittlung der lichtelektrischen Gesamtemission vorbringt, hinfällig sind. Es läßt sich im Gegenteil zeigen, daß die von ihm vorgezogene und von ihm, S. C. Roy***, R. Bergwitz**** und W. Wilson† angewendete direkte Ermittlung der Gesamtemission sicherlich weniger zuverlässige

* R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925.

** A. Becker, Die lichtelektrische Wirkung der Gesamtstrahlung fester Körper, Ann. d. Phys. **78**, 83, 1925.

*** S. C. Roy, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 599, 1926.

**** R. Bergwitz, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **3**, 25, 1922.

† W. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **93**, 359, 1917.

Aussagen über deren Gesetzmäßigkeiten erlaubt als die Methode, nach der man die Gesamtemission aus den mit möglichster Sorgfalt aufgenommenen photoelektrischen Empfindlichkeitskurven unter Verwendung der Planckschen Strahlungsformel berechnet.

Der von mir eingeschlagene Weg war der folgende. Aus der Kurve, deren Abszisse die Schwingungszahl ν und deren Ordinate die ausgelöste Elektronenmenge $f(\nu)$ pro absorbierte Lichtintensitätseinheit darstellt, also aus der spektralen Empfindlichkeitskurve (die gestrichelte Kurve in Fig. 1)* läßt sich berechnen, welche Elektronenmenge das von dem

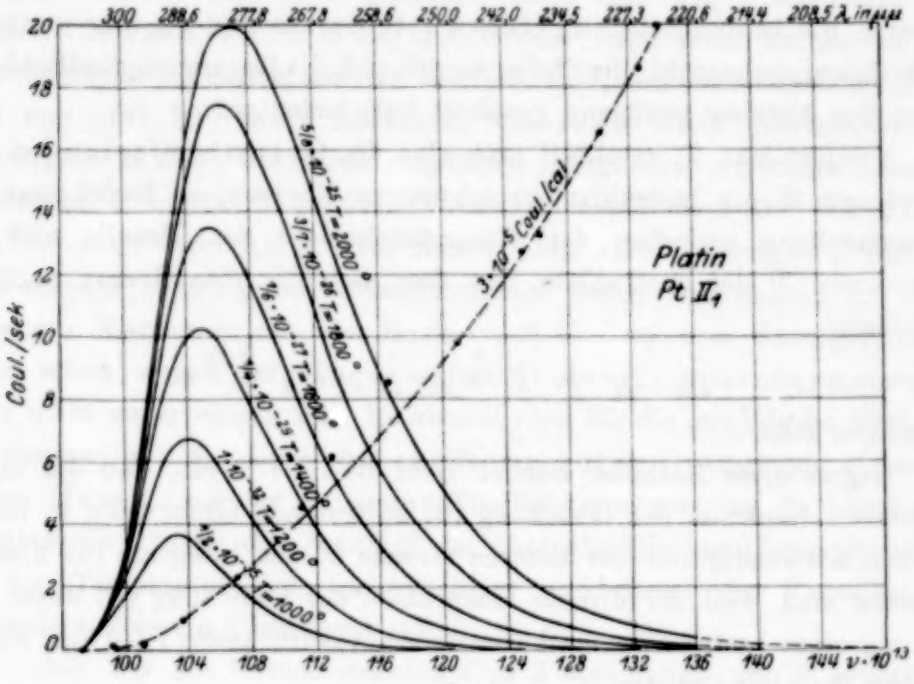


Fig. 1.

schwarzen Körper der Temperatur T (z. B. $T = 2000^0$) ausgestrahlte Licht an dem betreffenden Metall auslösen würde, wenn man das Licht spektral zerlegen und die einzelnen Teile des Spektrums nach und nach auf das Metall auftreffen lassen würde. Die ausgezogenen Kurven, die „Gesamtempfindlichkeitskurven", in Fig. 1 stellen die von dem spektral zerlegten Licht des schwarzen Körpers an Platin ausgelöste Elektronenmenge dar, ihre Ordinaten sind also durch Multiplikation von $f(\nu)$ mit $E(\nu, T)$, dem aus der Planckschen Strahlungsformel berechneten Wert

* Die Figur ist der zitierten Arbeit des Verfassers entnommen und stellt eine spektrale Empfindlichkeitskurve (gestrichelt) sowie eine Schar von zugehörigen Gesamtempfindlichkeitskurven (ausgezogen) bei verschiedenem T (unter Verwendung eines wechselnden Maßstabes) dar.

der Strahlung des schwarzen Körpers der Temperatur T bei der Schwingungszahl ν erhalten worden. Integriert man jetzt die von den ausgezogenen Gesamtempfindlichkeitskurven $[f(\nu) \cdot E(\nu, T)]$ und der Abszisse eingeschlossenen Flächen, so erhält man die Gesamtemissionen i, d. h. die von der Strahlung des schwarzen Körpers der Temperatur T an dem Metall ausgelöste Elektronenmenge (T als Parameter), wenn die gesamte auf das Metall auffallende Strahlung absorbiert wird:

$$i = \int_{\nu'}^{\nu_\infty} f(\nu) \cdot E(\nu, T) \cdot d\nu, \tag{5}$$

wobei ν' die beobachtete ungefähre rote Grenze und ν_∞ eine genügend große Schwingungszahl (die Stelle, an der sich die Gesamtempfindlichkeitskurve der Abszisse genügend genähert hat) bedeuten.

Variiert man T, ermittelt man also die Gesamtemission bei verschiedenem T des bestrahlenden schwarzen Körpers, so findet man den Zusammenhang zwischen der Gesamtemission i des Metalls und der Temperatur T des Bestrahlers, aus dem sich die rote Grenze nach der Beziehung

$$i = M \cdot T^r \cdot e^{-\frac{n}{T}} = M \cdot T^r \cdot e^{-\frac{h \cdot \nu_0}{k \cdot T}} * \tag{6}$$

berechnen läßt.

Gegen diese Methode wendet Herr Becker** ein, daß die in der Exponentialfunktion der Gleichung (6) auftretende Grenzwelle ν_0 mathematisch notwendig mit der unteren Grenze ν' des Integrals (5) übereinstimmen muß, weil die direkte Integration der Gleichung (5) unter Einsetzung eines bestimmten mathematischen Ausdrucks für $f(\nu)$ eine nahezu gleiche Beziehung ergäbe.

Der von Becker für $f(\nu)$ vorgeschlagene mathematische Ausdruck erfüllt nun zwar die experimentell gewonnene Empfindlichkeitskurve im kurzwelligen Teil recht gut, im langwelligen jedoch vermag er deren Verlauf, wie E. Rumpf gezeigt hat***, nicht genügend genau wiederzugeben, besonders dort, wo das Maximum der spektralen Gesamtemission liegt, sind beträchtliche Abweichungen vorhanden, so daß das mathematisch unter Einsetzung des Beckerschen Ausdrucks für $f(\nu)$ berechnete Integral (5) die Gesamtemission nicht richtig wiedergeben kann.

---

* r wird jetzt nicht mehr wie in der Theorie von Richardson und Roy gleich 2 gesetzt, da dieser Exponent, wie weiter unten dargelegt wird, tatsächlich einen anderen Wert besitzt.

** l. c.

*** E. Rumpf, ZS. f. Phys. **37**, 165, 1926.

Berechnet man dagegen die Gesamtemission, so wie es der Verfasser getan hat, indem man die von der Gesamtempfindlichkeitskurve $[f(\nu) . E(\nu,T)]$ und der Abszisse ν begrenzte Fläche graphisch integriert, so muß man die gleichen Werte erhalten, als wenn man die Gesamtemission direkt mißt, unter der Voraussetzung, daß die Plancksche Strahlungsformel die Werte $E(\nu, T)$ im Ultraviolett richtig wiedergibt*. Es kommt dabei lediglich auf den Verlauf von $[f(\nu) . E(\nu, T)]$ und damit auf den Verlauf der Empfindlichkeitskurve $f(\nu)$ an; die Kenntnis der genauen Lage der (ungefähren) roten Grenze (ν') ist nicht erforderlich.

Man erkennt dies ohne weiteres, wenn man Fig. 1 daraufhin betrachtet. Nehmen wir z. B. an, die Grenze liege nicht an der in der Figur angegebenen Stelle, sondern bei $100 . 10^{13}$, und der Flächenbruchteil links von $100 . 10^{13}$ wäre fehlerhaft, was sicher stark übertrieben ist, dann ergäbe sich für die durch graphische Integration ermittelte Gesamtemission bei $T = 1000^0$ ein Fehler von 7 %, bei $T = 1400^0$ von 2,6 %, bei $T = 1800^0$ von 1,2 %, also immer noch eine Genauigkeit, wie sie durch direkte Messung der Gesamtemission durch Bestrahlung mit dem schwarzen Körper in der von Becker, S. C. Roy u. a. durchgeführten Weise schon wegen der Ungenauigkeit der Temperaturmessung sicher nicht zu erreichen ist. Es kommt eben für die graphische Methode viel weniger auf die Lage der ungefähren roten Grenze als vielmehr die des Maximums der Gesamtempfindlichkeitskurve an, da hierdurch vor allem die Stärke des Anstiegs der photoelektrischen Gesamtemission mit der Temperatur des Lichtstrahlers und damit die Exponentialkonstante n (bzw. ν_0) bestimmt ist.

Haben wir die Gesamtemission i in Abhängigkeit von T ermittelt, so können wir den Zusammenhang zwischen beiden prüfen, d. h. wir können untersuchen, ob die von der Theorie geforderte Beziehung (3) mit $r = 2$ gilt, oder ob r andere Werte annimmt. Hierfür bietet sich folgender Weg. Setzen wir allgemein

$$i = M . T^r . e^{-\frac{n}{T}},$$

so können wir aus drei Wertepaaren von i und T (z. B. $T_1 = 2000^0$, $T_2 = 1800^0$, $T_3 = 1600^0$, $i_1 = 1{,}21 . 10^{-11}$, $i_2 = 4{,}10 . 10^{-13}$, $i_3 = 6{,}43 . 10^{-15}$**) die drei Konstanten M, r und n (von denen uns zunächst nur r interessiert) durch Auflösen der zugehörigen Gruppe von

* Vgl. hierzu E. Steinke, ZS. f. Phys. **11**, 215—238, 1922.

** Diese Werte sind der Tabelle 6 der zitierten Arbeit des Verfassers entnommen.

Gleichungen ermitteln. Führen wir dasselbe für $T_1 = 1800^0$, $T_2 = 1600^0$, $T_3 = 1400^0$ durch, so erhalten wir einen weiteren Wert für r, und haben schließlich bis $T = 1000^0$ vier Werte von r zur Mittelbildung zur Verfügung.

Die Anwendung dieses Verfahrens auf glühelektrische Messungen ist nicht möglich, da deren Genauigkeit bei weitem nicht zur Bestimmung von r zureicht. Ebenso kann man es nicht auf die direkt durch Bestrahlen mit dem schwarzen Körper gemessene lichtelektrische Gesamtemission anwenden. Dagegen lassen sich die lichtelektrischen Gesamtemissionen in der vom Verfasser durchgeführten Weise mit so großer Genauigkeit ermitteln, daß sich hier die Möglichkeit bietet, genauere Angaben über r zu machen und damit die Theorie der lichtelektrischen Gesamtemission nachzuprüfen.

In der folgenden Tabelle 1 sind die aus je drei aufeinanderfolgenden Wertepaaren T und i berechneten r-Werte für einige Meßgruppen* enthalten.

Tabelle 1.

Platin			Gold		
$Pt\,III_0$	$Pt\,III_1$	$Pt\,III_2$	$Au\,I_0$	$Au\,I_1$	$Au\,I_2$
5,29	2,18	2,49	2,36	2,85	2,94
2,71	3,80	4,16	3,60	3,18	4,81
3,34	3,32	3,92	3,35	4,76	4,17
3,99	4,70	4,48	3,26	3,77	3,73
Mittel 3,8	3,5	3,75	3,2	3,6	3,9

Man erkennt aus Tabelle 1, daß die Abweichungen der r-Werte einer Meßgruppe untereinander relativ klein sind in Anbetracht der Schwierigkeit ihrer Ermittlung, weshalb in unserem Falle eine Mittelbildung wohl gestattet ist. Die bessere Darstellung der Messungen unter Benutzung der so erhaltenen r-Werte zeigt am besten Tabelle 2.

Tabelle 2. Gesamtemission von $Pt\,III_2$.

T	i beob.	i ber. mit $r = 3{,}75$	Δi in %	i ber. mit $r = 2$	Δi in %
1000^0	$8{,}57 \cdot 10^{-23}$	$8{,}65 \cdot 10^{-23}$	+ 0,9	$8{,}23 \cdot 10^{-23}$	— 4,0
1200	$6{,}02 \cdot 10^{-19}$	$6{,}12 \cdot 10^{-19}$	+ 1,7	$6{,}32 \cdot 10^{-19}$	+ 5,0
1400	$3{,}73 \cdot 10^{-16}$	$3{,}76 \cdot 10^{-16}$	+ 0,8	$3{,}96 \cdot 10^{-16}$	+ 6,2
1600	$4{,}99 \cdot 10^{-14}$	$4{,}97 \cdot 10^{-14}$	— 0,4	$5{,}13 \cdot 10^{-14}$	+ 2,8
1800	$2{,}37 \cdot 10^{-12}$	$2{,}35 \cdot 10^{-12}$	— 0,8	$2{,}32 \cdot 10^{-12}$	— 2,1
2000	$5{,}38 \cdot 10^{-11}$	$5{,}31 \cdot 10^{-11}$	— 1,3	$5{,}01 \cdot 10^{-11}$	— 6,9

* Die Gesamtemissionen i in Abhängigkeit von T sind (außer für $Pt\,III_2$, für das sie aus der angegebenen Empfindlichkeitskurve berechnet werden können) in der Tabelle 6, S. 79 meiner Arbeit zu finden.

Die zweite Kolonne dieser Tabelle gibt die durch die graphische Methode unter Zuhilfenahme der (experimentell erhaltenen) Empfindlichkeitskurve gefundenen Werte der Gesamtemission i wieder, aus denen zunächst r und dann, unter Zuhilfenahme der lichtelektrischen Geraden*, M und n berechnet wurden. Unter Benutzung dieser Konstanten sind nun rückwärts die in der dritten Kolonne aufgeführten i-Werte berechnet, um ein Bild für die Brauchbarkeit der Formel (6) zu geben. Die fünfte Kolonne der Tabelle enthält die mittels $r = 2$ (und den entsprechenden Konstanten für M und n) berechneten Werte der Gesamtemission. Man sieht deutlich, daß die Gleichung

$$i = M \cdot T^r \cdot e^{-\frac{n}{T}} \tag{6}$$

die beobachteten Werte der Gesamtemission sehr gut wiedergibt, wenn man den gemittelten Wert $r = 3{,}75$ (s. Tabelle 3) für $Pt\,III_3$ zur Berechnung verwendet.

Tabelle 3 enthält die Mittel der r-Werte für eine Anzahl der in der zitierten Arbeit des Verfassers untersuchten Metallfolien; r-Mittel bedeutet die für mehrere Folien der gleichen Behandlungsart gemittelten r-Werte.

Tabelle 3.

Folie	r	r-Mittel	Folie	r	r-Mittel
$Pt\,III_0$ . . .	3,83	3,8	$Pt\,IV_5$ . . .	3,92	3,75
$Pt\,III_1$ . . .	3,50	3,5	$Au\,I_0$ . . .	3,15	3,2
$Pt\,II_1$ . . .	—	3,5	$Au\,I_1$ . . .	3,64	3,6
$Pt\,III_2$ . . .	3,76		$Au\,I_2$ . . .	3,99	
$Pt\,III_3$ . . .	—	3,75	$Au\,I_3$ . . .	3,91	4,0
$Pt\,III_4$ . . .	3,55				

Tabelle 3 läßt erkennen, daß ein Zusammenhang zwischen den r-Werten und der Gasbeladung insofern festgestellt werden könnte, als r bei Platin und Gold mit zunehmender Entgasung größer zu werden scheint ($Pt\,III_1$ bis $Pt\,IV_5$ und $Au\,I_1$ bis $Au\,I_3$), wie der Vergleich der mit 1 indizierten und der mit höheren arabischen Indizes versehenen

* Da $\log i = \log M + r \cdot \log T - \frac{n}{T} \cdot \log e$, $\log i - r \cdot \log T = \log M - \frac{1}{T} \cdot n \cdot \log e$, kann man jetzt für eine Meßreihe $\log i - r \cdot \log T$ als Ordinate, $\frac{1}{T}$ als Abszisse auftragen und M und n aus dem Verlauf der so erhaltenen lichtelektrischen Geraden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnen. (Siehe S. 78 der zitierten Arbeit des Verfassers.)

Folien zeigt*. Jedenfalls darf man wohl mit Bestimmtheit sagen, daß r nicht, wie die Theorie von Richardson und von S. C. Roy annimmt, gleich 2 ist und auch nicht die beiden von A. Becker geforderten Werte** von 3 für gasbeladene und 4 für entgaste Folien besitzt.

In der Möglichkeit, nähere Angaben über die Größe des Temperaturexponenten r zu machen, liegt sicher ein beträchtlicher Vorteil der auf dem vom Verfasser angegebenen Wege berechneten lichtelektrischen Gesamtemission gegenüber der direkten Messung der Gesamtemission und gegenüber der Glühelektronenemission. Dieser Vorzug kommt jedoch nicht zur Geltung, wenn man die Gesamtemission durch direkte Bestrahlung des zu untersuchenden Metalls mit dem Lichte des schwarzen Körpers der Temperatur T bestimmt, denn in diesem Falle machen sich dieselben Fehler bemerkbar wie bei der Glühelektronenmessung.

Man könnte vermuten, die aus den „lichtelektrischen Geraden" ermittelten roten Grenzen würden wesentlich langwelliger***, wenn man an Stelle von $r = 2$ die in Tabelle 3 enthaltenen (wahren) r-Werte in die zur Berechnung der roten Grenzen benutzte Gleichung (6) einsetzt. Wie jedoch Tabelle 4 zeigt, rücken die Grenzen wohl nach längeren Wellen vor, kommen jedoch noch nicht an die auf direktem Wege gefundenen ungefähren Grenzen ν' (bzw. λ') heran****.

Tabelle 4. Lichtelektrische Konstanten für Platin.

Konstante	Mit Gashaut	Ohne Oberflächenhaut gasbeladen		Mit fortschreitender Entgasung			
	Pt III_0	Pt II_1	Pt III_1	Pt III_2	Pt III_3	Pt III_4	Pt IV_5
r	3,8	3,5	3,5	3,75	3,75	3,75	3,75
M . . .	$1{,}50 \cdot 10^{-12}$	$65{,}8 \cdot 10^{-12}$	$26{,}0 \cdot 10^{-12}$	$1{,}01 \cdot 10^{-12}$	$1{,}15 \cdot 10^{-12}$	$0{,}95 \cdot 10^{-12}$	$0{,}47 \cdot 10^{-12}$
n	53602	46411	47164	49087	49197	51230	51170
Φ_0 in Volt	4,62	4,00	4,07	4,23	4,24	4,42	4,41
ν_0 . . .	$112{,}1 \cdot 10^{13}$	$97{,}1 \cdot 10^{13}$	$98{,}7 \cdot 10^{13}$	$102{,}7 \cdot 10^{13}$	$102{,}9 \cdot 10^{13}$	$107{,}2 \cdot 10^{13}$	$107{,}1 \cdot 10^{13}$
λ_0 in mμ	267,5	308,9	304,0	292,1	291,4	279,8	280,2
λ' in mμ	265,5	313,2	313,2	296,7	296,7	289,3	280,3

* Die mit dem Index 0 versehenen Folien sind mit der Oberflächengashaut bedeckt und gasbeladen (Wasserstoff), die Folien mit dem Index 1 sind von der Oberflächenhaut durch kurzes Glühen befreit, im Innern jedoch gasbeladen; diejenigen mit höherem Index sind zunehmend entgast. (Nähere Angaben hierüber befinden sich in der zitierten Arbeit des Verfassers.)

** l. c.

*** A. Becker, l. c., S. 94.

**** Bis auf Pt III_0, bei dem jedoch die Verhältnisse wegen der adsorbierten Gashaut sowieso komplizierter liegen.

Die in der früheren Arbeit des Verfassers vorgeschlagene Deutung, nach der sich hier ein Temperatureinfluß bemerkbar macht, bleibt also bestehen, d. h. die langwellige Grenze ist möglicherweise bei Zimmertemperatur nach längeren Wellen vorgeschoben, weil einige Elektronen, die durch Lichteinstrahlung beinahe so viel Energie aufgenommen haben, um die Austrittsarbeit leisten zu können, infolge der durch die Wärmebewegung erhaltenen Zusatzenergie eben noch die Metalloberfläche zu verlassen vermögen. Diese Vorstellung ist mit der Elektronentheorie Sommerfelds verträglich, da nach dieser ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Metallelektronen (z. B. auch die beim erwärmten Metall austretenden Thermoelektronen) die Maxwellsche Verteilung besitzt. Auch die kürzlich von H. Th. Wolff* für die Deutung der lichtelektrischen Wirkung vorgeschlagene Hypothese, nach der beim Photoeffekt Leitungselektronen emittiert werden, denen durch Stöße zweiter Art Energie von optisch angeregten Atomen übertragen wurde, befindet sich mit den Vorstellungen des Verfassers über den Einfluß der Wärmebewegung auf die Lage der langwelligen Grenze im Einklang.

Anscheinend ist der vermutete Temperatureinfluß inzwischen durch H. E. Ives und A. L. Johnsrud** am Kalium aufgefunden worden. Nach den Versuchen dieser Forscher verminderte sich die lichtelektrische Emission an Kaliumspiegeln in der Nähe der langwelligen Grenze bei Abkühlung von $+ 20^0$ auf $- 180^0$ um etwa 6%, während sie bei kürzeren Wellenlängen nahezu unverändert blieb.

Sind die vom Verfasser früher entwickelten Anschauungen richtig, so müßte die unter Verwendung monochromatischen Lichtes aufgenommene Geschwindigkeitsverteilungskurve bei Temperaturerniedrigung nach der Seite der langsamen Elektronen hin steiler verlaufen, wenn man mit Licht in der Nähe der langwelligen Grenze bestrahlt.

Breslau, Phys.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule, im Dezember 1928.

---

* ZS. f. Phys. **52**, 158, 1928.

** Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 565, 1925.

Über die achsensymmetrischen elektromagnetischen Wellen mit axialer Fortpflanzungsrichtung.

Von **N. S. Japolsky** *.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1928.)

1. Einleitung. Die achsensymmetrischen elektromagnetischen Wellen mit radialer Fortpflanzungsrichtung (d. h. senkrecht der Symmetrieachse) wurden in vielen Arbeiten behandelt. Es ist der Gegenstand dieser Arbeit, die achsensymmetrischen Wellen mit axialer Fortpflanzungsrichtung (d. h. parallel zur Symmetrieachse) zu betrachten. Solche Wellen werden wir „axiale" Wellen nennen.

Besonders werden wir die physikalische Existenzfähigkeit der unverzerrten axialen Wellen (d. h. der Wellen, deren Form vom axialen Abstand von der Strahlungsquelle unabhängig ist) zu begründen suchen.

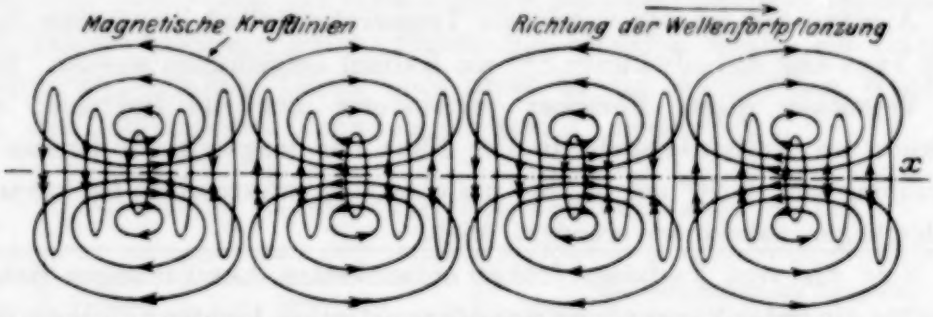


Fig. 1. Ein Diagramm des elektromagnetischen Feldes in axialen Wellen. Die Ringe stellen die elektrischen Feldkraftlinien und die elektrischen Verschiebungsströme dar; die Richtung wird durch die Pfeile angegeben.

Wir werden unsere Betrachtung auf die Wellen im isotropischen homogenen Medium beschränken. Auch werden wir bestimmtheitshalber voraussetzen, daß die magnetischen Vektoren in meridionaler Ebene, während die elektrischen Vektoren in azimutaler Ebene liegen (Fig. 1). Die Resultate kann man dann ohne Schwierigkeiten auf den Fall anwenden, daß die Vektoren ihre Lage gewechselt haben.

2. Die gewöhnlichen und „äquiphasialen" zylindrischen Koordinaten. Wie aus dem Theorem von Fourier wohl bekannt ist, können raum- und zeitperiodische Änderungen der elektromagnetischen Vektorkomponente als Summen, aperiodische als Integrale der Sinus-

* Vorm. Assistent für Physik am Technol. Institut in Leningrad, z. Z. London.

funktionen ausgedrückt werden. Deshalb werden wir uns zunächst auf solche axiale Wellen beschränken, die durch einfache Sinusfunktionen ausgedrückt werden können.

Die Achsensymmetrie unserer Wellen macht die zylindrischen Koordinaten (x, r, Θ) von allen, die gewöhnlich gebraucht werden, am meisten geeignet. Doch wird es für unsere Analysis angemessener sein, auch ein besonderes Koordinatensystem einzuführen, dessen Beschreibung folgen wird.

Bei Anwendung des gewöhnlichen zylindrischen Koordinatensystems werden wir die Symmetrieachse der Wellen als eine Koordinatenachse X nehmen. Die positive Richtung der X soll immer mit der Wellenfortpflanzungsrichtung zusammenlaufen. Die Ebene $x = 0$ werden wir eine „Anfangsebene" nennen. Der Radialabstand der gegebenen Punkte von der Achse und die Azimute werden wir bzw. durch r und Θ bezeichnen. Wir werden Θ im Uhrzeigersinn als positive rechnen, wenn wir in die positive Richtung der Achse X schauen.

In den zylindrischen Koordinaten kann die einfache Sinusfunktion von Raum und Zeit in folgender wohlbekannter Weise symbolisch ausgedrückt werden:

$$F = A e^{j\psi}, \tag{1}$$

wobei

$$\psi = \omega x + \Omega t + \varphi, \tag{2}$$

wobei

$$\omega = \frac{2\pi}{\lambda}, \tag{3}$$

$$\Omega = -2\pi\nu. \tag{4}$$

Hier können wir ω und Ω bzw. lineare und zeitliche Winkelfrequenzen nennen. λ ist die Wellenlänge, ν die Periodenzahl, ψ die augenblickliche Phase, t die Zeitkoordinate, φ die Anfangsphase (d. h. die Werte der ψ, wenn $x = 0$ und $t = 0$), $j = \sqrt{-1}$, e die Napiersche Zahl, A die Amplitude.

Es ist vorausgesetzt, daß A und φ nur von r abhängig sind.

Aus (3) und (4) haben wir

$$\frac{\Omega}{\omega} = -\nu\lambda = -c_1 = -\frac{c}{\sqrt{\varkappa\mu}}, \tag{4a}$$

wobei c_1 die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen im gegebenen Medium, $\varkappa$ die dielektrische Konstante in absoluten elektrostatischen Einheiten, μ die Permeabilität in absoluten elektromagnetischen Einheiten und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum sind.

Wir nennen eine „äquiphasiale Oberfläche“ (Fig. 2) diejenige, an welcher $\omega x + \varphi = \text{const}$, und folglich $\psi = \text{const}$ für jeden gegebenen Zeitpunkt, ist. Da φ nur von r abhängig ist, so muß solche Oberfläche eine konische Oberfläche mit einer Spitze an der X-Achse bilden und parallel sein. Eine Schnittlinie dieser äquiphasialen Oberfläche mit der meridionalen Ebene werden wir als eine „äquiphasiale Linie“ bezeichnen. Die äquiphasiale Oberfläche, deren Spitze ($r = 0$) in der Anfangsebene ($x = 0$) liegt, nennen wir eine „anfangsäquiphasiale Oberfläche“ und ihren Meridionalschnitt entsprechend anfangsäquiphasiale Linie.

Bezeichnen wir $\varphi = \varphi_0$, wenn $r = 0$, so wird x_1, — eine Koordinate x der anfangsäquiphasialen Oberfläche (oder Linie) (Fig. 3) — in folgender Weise ausgedrückt [siehe (2)]:

$$\omega x_1 + \varphi = (\omega x_1 + \varphi)_{r=0} = \varphi_0. \tag{5}$$

Unser besonderes Koordinatensystem wird sich von dem gewöhnlichen zylindrischen dadurch unterscheiden, daß die Koordinate x durch den Abstand χ der äquiphasialen Oberfläche, an welcher der gegebene Punkt liegt, von der anfangsäquiphasialen Oberfläche ersetzt ist, während die Koordinate r durch den Abstand η ersetzt wird, der von der Achse längs der äquiphasialen Linie zu rechnen ist (Fig. 3). Dies Koordinatensystem werden wir ein „äquiphasiales zylindrisches“ nennen und werden es manchmal der Kürze halber mit (χ, η, Θ) bezeichnen.

Wir werden nun die Transformationsformeln zwischen beiden zylindrischen Koordinatensystemen aufstellen.

Seien M_1 und M_2 (Fig. 4) zwei beliebige Punkte in einer Meridionalebene, welche unendlich nahe zusammenliegen. Lösen wir den Abstand $\overline{M_1 M_2}$ in zweifacher Weise in zwei Komponenten auf, zuerst nach dem gewöhnlichen und dann nach unserem besonderen zylindrischen Koordinatensystem, dann werden folgende Beziehungen aus Fig. 4 ohne weiteres zu ersehen sein:

$$dr = l\, d\eta, \tag{6}$$

wo

$$l = \cos\beta, \tag{6a}$$

$$dx = d\chi - \sin\beta\, d\eta = d\chi - \operatorname{tg}\beta\, dr, \tag{7}$$

wobei β ein Winkel zwischen $d\eta$ und dr ist. Da die äquiphasialen Linien parallel sind, ist β von χ unabhängig.

Aus Fig. 3 ergibt sich ohne weiteres:

$$\chi = x - x_1. \tag{8}$$

Nach (8) und (5) ist

$$\omega\chi = \omega x + \varphi \tag{9}$$

folglich

$$d\chi = dx + \frac{1}{\omega} d\varphi. \tag{10}$$

Nach (7) und (10) wird

$$d\varphi = \omega \operatorname{tg} \beta \, dr, \tag{10a}$$

nach (2) und (9):

$$\psi = \omega\chi + \Omega t. \tag{11}$$

Wie man aus dieser Formel ersehen kann, ist ψ von η unabhängig.

Lösen wir einen beliebigen Vektor $\mathfrak{A}$ (Fig. 5), der an einer Meridionalebe- liegt, in zweifacher Weise in zwei Komponenten nach dem (x, r, Θ)-

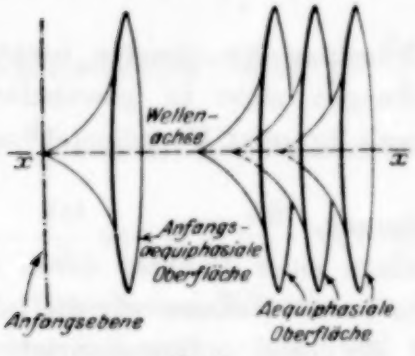


Fig. 2.

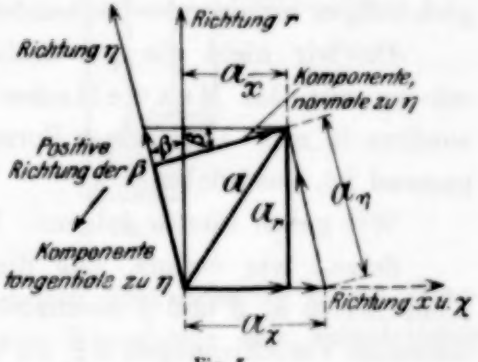


Fig. 5.

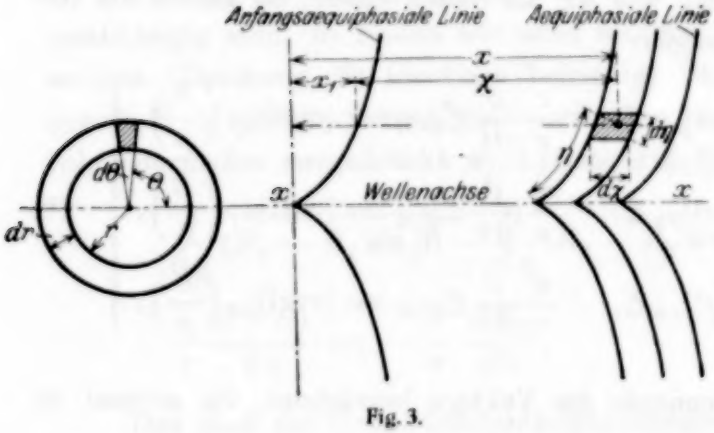


Fig. 3.

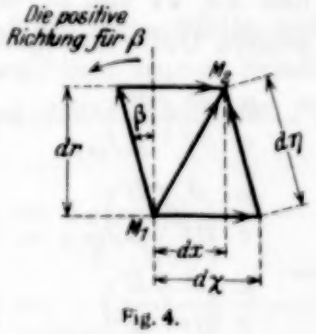


Fig. 4.

und (χ, η, Θ)-Koordinatensystem auf, in derselben Weise, wie wir es in Fig. 4 mit infinitesimalem Abstand getan haben, so finden wir die folgenden Transformationsformeln für die Vektorkomponenten:

$$\mathfrak{A}_r = l\mathfrak{A}_\eta, \tag{12}$$

$$\mathfrak{A}_x = \mathfrak{A}_\chi - \mathfrak{A}_\eta \sin\beta = \mathfrak{A}_\chi - \mathfrak{A}_r \operatorname{tg}\beta. \tag{13}$$

Wir werden die Komponente der magnetischen Induktion durch B_x und B_r im (x, r, Θ)- und durch B_χ und B_η im (χ, η, Θ)-Koordinatensystem bezeichnen.

3. Der allgemeine Ausdruck für Maxwellsche Differentialgleichungen und ihre Anwendung auf axiale Wellen. Im allgemeinen gibt es, wie wohl bekannt ist, sechs Vektorkomponenten, die das elektromagnetische Feld bestimmen: drei für den elektrischen und drei für den magnetischen Vektor. Es soll in unserer Abhandlung die magnetische Induktion B (in absoluten elektromagnetischen Einheiten) als magnetisch und die elektrische Feldkraft $\mathcal{E}$ (in absoluten elektrostatischen Einheiten) als elektrischer Vektor angenommen werden. Diese sechs Vektorkomponenten sind durch sechs Maxwellsche Differentialgleichungen miteinander verbunden.

Da wir nicht die gewöhnlich gebrauchten Koordinaten benutzen, müssen wir die Maxwellschen Gleichungen nicht in gewöhnlicher, sondern in mehr allgemeiner Form, die auch für unser Koordinatensystem passend ist, ausdrücken.

Wir geben hierfür folgende Formulierung.

Setzen wir voraus, daß die Raumlage eines Punktes durch drei Koordinaten α, β und γ bestimmt werden kann. Nehmen wir die infinitesimalen Verschiebungen $d\xi$, $d\varepsilon$ und $d\zeta$. die den Koordinatenvariationen $d\alpha$, $d\beta$ und $d\gamma$ entsprechen, und konstruieren drei Vierecke, die bzw. $d\xi$ und $d\varepsilon$, $d\varepsilon$ und $d\zeta$ und $d\zeta$ und $d\xi$ als Seiten haben, so gelten die folgenden Differentialgleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
-\frac{\mu}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{B}{\mu}\right)_{[\alpha\beta]} &= [\mathrm{curl}]_{\alpha\beta}\,\mathcal{E}, & \frac{\varkappa}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{E}_{[\alpha\beta]} &= [\mathrm{curl}]_{\alpha\beta}\left(\frac{B}{\mu}\right),\\
-\frac{\mu}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{B}{\mu}\right)_{[\beta\gamma]} &= [\mathrm{curl}]_{\beta\gamma}\,\mathcal{E}, & \frac{\varkappa}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{E}_{[\beta\gamma]} &= [\mathrm{curl}]_{\beta\gamma}\left(\frac{B}{\mu}\right),\\
-\frac{\mu}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{B}{\mu}\right)_{[\gamma\alpha]} &= [\mathrm{curl}]_{\gamma\alpha}\,\mathcal{E}, & \frac{\varkappa}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{E}_{[\gamma\alpha]} &= [\mathrm{curl}]_{\gamma\alpha}\left(\frac{B}{\mu}\right),
\end{aligned}\right\} \quad (*)$$

wobei $\left(\frac{B}{\mu}\right)_{[\alpha\beta]}$ eine Komponente des Vektors bezeichnet, die normal zu der Ebene des Vierecks mit den Seiten $d\xi$ und $d\varepsilon$ ist, während $[\mathrm{curl}]_{\alpha\beta}\left(\frac{B}{\mu}\right)$ eine Summe der Projektionen der Vektorkomponenten an jeder Seite $d\xi$ und $d\varepsilon$ des elementaren Vierecks dividiert durch seine Fläche darstellt usw. Diese Summe ist kreisweise genommen, d. h. daß jede Komponente positiv gerechnet ist, wenn sie mit der als positiv genommenen

Kreisrichtung des elementaren Vierecks zusammentrifft, und negativ, wenn sie derselben entgegengesetzt ist. Die positive Kreisrichtung und positive Richtung der Normalen an ihrer Ebene sind durch wohlbekannte Maxwellsche „Korkzieherregeln" verbunden.

Um die Gleichungen (*) auf unser Koordinatensystem anzuwenden, müssen wir α, β und γ durch χ, η und Θ, und $d\xi$, $d\varepsilon$ und $d\zeta$ durch $d\chi$, $d\eta$ und $r\,d\Theta$ gemäß unserem Koordinatensystem ersetzen.

Wir betrachten nun einen unendlich kleinen Ringsektor (Fig. 6 und 6a), der von zylindrischen Oberflächen $\eta - \frac{d\eta}{2}$ und $\eta + \frac{d\eta}{2}$ und konischen Oberflächen $\chi - \frac{d\chi}{2}$ und $\chi + \frac{d\chi}{2}$ und mit meridionalen Ebenen $\Theta - \frac{d\Theta}{2}$ und $\Theta + \frac{d\Theta}{2}$ begrenzt ist.

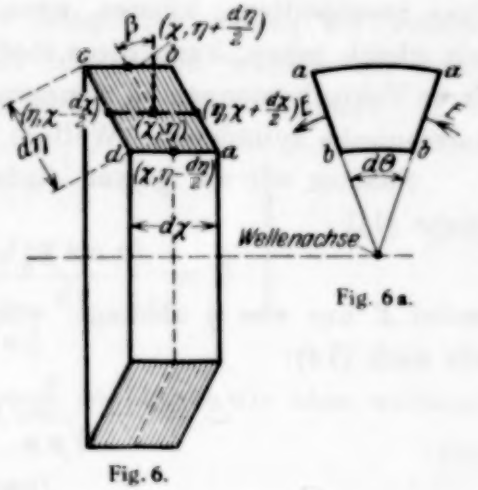


Fig. 6a.

Fig. 6.

Unsere drei Vierecke werden demnach drei Schnitte dieses Ringsektors mit meridionaler und azimutaler Ebene und mit zylindrischer Oberfläche, die durch den Punkt (χ, η, Θ) hindurchgehen, darstellen.

Da B_Θ, $\mathcal{E}_\chi$ und $\mathcal{E}_\eta$ gleich Null sind, während B_χ und B_η von Θ unabhängig sind, so finden wir ohne weiteres, daß die erste, fünfte und sechste Gleichung (*) identisch befriedigt ist, weil ihre beiden Seiten gleich Null sind, während die vierte, zweite und dritte Gleichung (*) folgendermaßen ausgedrückt wird (siehe Fig. 5):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial\chi}(B_\eta - B_\chi \sin\beta) - \frac{\partial}{\partial\eta}(B_\chi - B_\eta \sin\beta) &= \frac{l\varkappa\mu}{c}\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial t}, \\ \frac{1}{r}\frac{\partial(r\mathcal{E})}{\partial\eta} = -\frac{l}{c}\frac{\partial B_\chi}{\partial t}, \qquad \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\chi} &= \frac{l}{c}\frac{\partial B_\eta}{\partial t}. \end{aligned}\right\} \quad (**)$$

Das sind die Grunddifferentialgleichungen für jede axiale Welle in äquiphasialen Koordinaten.

4. Die Differentialgleichungen der einfachharmonischen zylindrischen Wellen und ihre Integrierung. Nun werden wir die Voraussetzung einführen, daß die Wellen unverzerrt sind, d. h. daß die Fortpflanzung dieser Wellen als Vorschubbewegung des elektro-

magnetischen Feldes in axialer Richtung dargestellt werden kann. Da ergibt sich ohne weiteres (siehe Fig. 1)

$$\mathcal{E} = -\frac{c_1}{c} B_r = -\frac{c_1}{c} l B_\eta = -\frac{1}{\sqrt{\varkappa \mu}} l B_\eta, \tag{14}$$

[nach (12)]

wobei $\mathcal{E}$ und B_r die Vektorkomponenten der unverzerrten Wellen nur dann repräsentieren können, wenn (14) und (**) in Einklang sind. Wie wir gleich sehen, kann diese Bedingung für die Wellen erfüllt werden, deren Vektorkomponenten sinusgemäß von χ und t abhängig sind (einfach-harmonische zylindrische Wellen).

Nehmen wir an, gemäß einfach-harmonischen zylindrischen Wellen [siehe (1)],

$$B_\eta = Y e^{j\psi}, \tag{15}$$

wobei Y nur von η abhängt, während ψ sich aus (2) ergibt, so haben wir nach (14):

$$\mathcal{E} = -\frac{l}{\sqrt{\varkappa \mu}} Y e^{j\psi} = \frac{l}{c} \frac{\Omega}{\omega} Y e^{j\psi}, \tag{16}$$

[nach (4a)].

Wie leicht zu ersehen ist, erfüllen (15) und (16) nicht nur die Unverzerrtheitsbedingung (14), sondern auch die dritte Differentialgleichung (**).

Ferner haben wir für den gegebenen festen Raumpunkt (d.h. $d\chi = 0$, $d\eta = 0$)

$$d B_\chi = \frac{\partial B_\chi}{\partial t} dt. \tag{17}$$

Die zweite Gleichung (**) gibt uns nach (6)

$$\frac{1}{r} \mathcal{E} + \frac{1}{l} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \eta} = -\frac{1}{c} \frac{\partial B_\chi}{\partial t}. \tag{18}$$

Es folgt aus (16), (17), (18) und (2):

$$B_\chi = -\frac{j}{\Omega} \frac{c}{\sqrt{\varkappa \mu}} \left(\frac{lY}{r} + \frac{1}{l} \frac{d(lY)}{d\eta} \right) e^{j\psi}$$

$$= \frac{j}{\omega} \left(\frac{lY}{r} + \frac{d(lY)}{dr} \right) e^{j\psi} = \frac{j}{\omega r} \frac{d(rlY)}{dr} e^{j\psi} \tag{19}$$

[nach (4a) und (6)].

Ersetzen wir in der ersten Gleichung (**) B_η, B_χ und $\mathcal{E}$ und ihre Differentialquotienten durch ihre Ausdrücke nach (15), (16), (19) und (2)

und $d\eta$ durch seinen Ausdruck nach (6), so erhalten wir eine Grunddifferentialgleichung für Y:

$$\left[\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r}\frac{d(rlY)}{dr}\right)-\omega^2\frac{(1-l^2)Y}{l}\right]$$
$$+j\omega\left[\frac{\sin\beta}{rl}\frac{d(rlY)}{dr}+\frac{d(Y\sin\beta)}{dr}\right]=0. \tag{20}$$

Um diese Differentialgleichung zu integrieren, setzen wir voraus, daß jeder Ausdruck in [ ] gleich Null ist. Dann werden wir zwei Gleichungen haben, die wir in folgender Form schreiben können:

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r}\frac{d(rlY)}{dr}\right)&=\omega^2\frac{lY}{r}\operatorname{tg}^2\beta,\\ \frac{1}{rlY}\frac{d(rlY)}{dr}+\frac{1}{Y\sin\beta}\frac{d(Y\sin\beta)}{dr}&=0\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

[siehe (6a)].

Integrieren wir die zweite Gleichung, so haben wir ohne weiteres

$$rlY^2\sin\beta=k, \tag{22}$$

wobei k eine Konstante ist, oder nach (6):

$$\operatorname{tg}\beta=\frac{k}{rl^3Y^2}. \tag{23}$$

Aus (22) und der ersten Gleichung (21) ergibt sich:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r}\frac{d(rlY)}{dr}\right)=\frac{k^2\omega^2}{(rlY)^3}. \tag{24}$$

Durch Einführung der neuen Variablen

$$u=rlY \quad \text{und} \quad p=r^2 \tag{25}$$

wird die Gleichung (24) in die Form

$$\frac{d^2u}{dp^2}=\pm\frac{k^2\omega^2}{4u^3}$$

gebracht, deren Integral

$$p=\pm\frac{1}{2C_1}\sqrt{4C_1u^2\pm k^2\omega^2}+C_2 \tag{26}$$

(wobei C_1 und C_2 willkürliche Konstanten sind) man ohne Schwierigkeiten finden kann.

Aus (25) und (26) erhalten wir folgende Lösung:

$$lY=\pm\sqrt{C_1r^2-2C_1C_2+\frac{C_1C_2^2}{r^2}\pm\frac{k^2\omega^2}{4C_1r^2}}. \tag{27}$$

Um die Lösung mit $lY = \infty$, wenn $r = 0$, auszuschließen, nehmen wir an

$$C_1 C_2^2 \pm \frac{k^2 \omega^2}{4 C_1} = 0. \tag{28}$$

Beschränken wir uns auf das untere Zeichen in (28) und nehmen

$$k\omega = \pm M^2, \quad C_1 = M^2 \frac{\alpha^2}{r_0^2}, \quad r = r_0 \varrho, \tag{29}$$

wobei M, r_0 und α neue Konstanten sind, während ϱ eine neue Variable darstellt, so finden wir durch ihr Einsetzen in (29)

$$lY = \pm M \sqrt{\alpha^2 \varrho^2 \pm 1}. \tag{30}$$

Aus (10a), (23) und (29) folgt weiter:

$$d\varphi = \frac{\pm M^2}{\alpha \varrho (lY)^2} d(\alpha \varrho) = \frac{\pm d(\alpha \varrho)}{\alpha \varrho [(\alpha \varrho)^2 \pm 1]} \tag{31}$$

und daraus durch Integrieren

$$\varphi = -\log \frac{\sqrt{(\alpha \varrho)^2 \pm 1}}{\alpha \varrho} + q, \tag{32}$$

wobei q eine additive willkürliche Konstante wird.

Nun werden wir die Ausdrücke der radialen und axialen Komponenten der B in gewöhnlichen zylindrischen Koordinaten dergestalt suchen, daß unsere Wellen nicht nur Maxwellsche Gleichungen, sondern auch andere Bedingungen der physikalischen Existenzfähigkeit befriedigen sollen, nämlich, daß, wenn $r = \infty$, alle Vektoren gleich Null werden und $B_r = 0$, wenn $r = 0$. Die letzte Beziehung ist eine notwendige Bedingung für das homogene Medium, welches keine magnetische Masse an der Wellenachse hat, wie man ohne weiteres aus Fig. 7 ersieht (nach dem wohlbekannten Gaußschen Theorem).

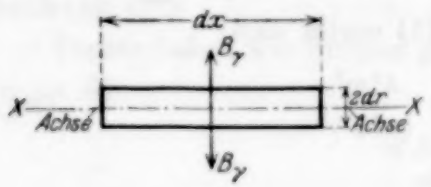


Fig. 7.

Um geeignete Ausdrücke zu erhalten, benutzen wir die wohlbekannte Eigenschaft der Maxwellschen Gleichungen, daß eine Summe der Lösungen auch eine Lösung ist; so nehmen wir an:

$$B_r = \sum_{m=0}^{m=3} B_{rm}, \quad B_z = \sum_{m=0}^{m=3} B_{zm}, \tag{33}$$

wobei B_{rm} durch die Formeln (12), (15), (2), (30) und (32), B_{zm} durch die Formeln (13), (19), (23), (29), (2), (30) und (32) ausgedrückt wird,

wenn wir die folgenden Zeichen vor der Wurzel und vor 1 unter der Wurzel in (30), sowie vor 1 in (32) annehmen: + für $m = 0$ und $m = 2$ und − für $m = 1$ und $m = 3$ und die folgende Werte für α und q einsetzen:

$$\text{für } m = 0 \text{ und } 1 \quad \alpha = \alpha_m = e^{\sigma}, \qquad q = q_m = \frac{\pi}{2} - \sigma,$$

$$\text{für } m = 2 \text{ und } 3 \quad \alpha = \alpha_m = e^{-\sigma}, \quad q = q_m = -\left(\frac{\pi}{2} - \sigma\right).$$

Ersetzen wir in (33) die in eben beschriebener Weise gefundenen B_{rm} und B_{xm}, so können wir nach einigen einfachen Umformungen unsere Ausdrücke in folgender Form schreiben:

$$B_r = M \Re_r e^{j(\omega x + \Omega t)}, \tag{A_1}$$

$$B_x = \frac{M}{\omega r_0} \Re_x e^{j(\omega x + \Omega t)}, \tag{A_2}$$

wobei bezeichnet, $\alpha_m \varrho = p_m$ und $p_m^2 + (-1)^m = s_m$:

$$\Re_r = \sum_{m=0}^{m=3} (-1)^m p_m^j s_m^{\frac{1-j}{2}} e^{j q_m} *, \tag{34}$$

$$\Re_x = \sum_{m=0}^{m=3} (-1)^m p_m^j \alpha_m e^{j q_m} \left[j \left(p_m^{-1} s^{\frac{1-j}{2}} + p_m s^{-\frac{1+j}{2}} \right) - p_m^{-1} s^{-\frac{1+j}{2}} \right]. \tag{35}$$

Nach (A_1) und (14) wird

$$\mathcal{E} = -M \frac{c_1}{c} \Re_r e^{j(\omega x + \Omega t)}. \tag{A_3}$$

Die Formeln (A_1), (A_2) und (A_3) ergeben einen einfachen Ausdruck für jede Vektorkomponente, der unsere unverzerrte zylindrische Welle charakterisiert. Diese Ausdrücke bestehen aus drei hauptsächlichen Faktoren:

1. einem reellen Faktor $\left(M \text{ für } B_r, \frac{M}{\omega r_0} \text{ für } B_x \text{ und } M \frac{c_1}{c} \text{ für } \mathcal{E}\right)$, den wir „Amplitudenfaktor“ nennen können;

2. einem Komplexfaktor ($\Re_r$ für B_r und $\mathcal{E}$, und $\Re_x$ für B_x), der nur von $\varrho = \frac{r}{r_0}$ [siehe (29)] abhängig ist; diesen Faktor können wir „radialen Komplexfaktor“ nennen;

---

* Die physikalische Bedeutung der Ausdrücke in der Form von y^j wird aus der Formel $y^j = e^{j \log y}$ klar.

3. einem wohlbekannten Komplexfaktor $e^{j(\omega x + \Omega t)}$, der in jedem dieser Ausdrücke vorkommt.

5. Die Berechnung der radialen Komplexfaktoren. Die radialen Komplexfaktoren $\Re_r$ und $\Re_x$ können ein für allemal berechnet und dann für irgendwelche unverzerrte zylindrische Wellen, die durch die Formeln (A_1), (A_2) und (A_3) dargestellt sind, gebraucht werden.

Ihre Ausdrücke sind in den Formeln (34) bzw. (35) gegeben. Diese Formeln sind aber zur Berechnung nicht brauchbar. Um sie daher in eine mehr geeignete Form zu bringen, werden wir sie auf Grund der wohlbekannten Formeln der Newtonschen Binome, in mehrfacher Weise, in unendliche Reihen gemäß der Werte der ϱ, so verwandeln, daß die Reihe immer konvergent sein soll. So können wir die folgenden fünf Formen für die folgenden fünf Wertintervalle der ϱ finden:

1. Für $\varrho > e^{a}$: Wir entwickeln in den Formeln (34) und (35) alle Binome s_m nach fallenden Potenzen.

2. Für $\varrho = e^{a}$: Nachdem wir diese Werte in (34) und (35) eingesetzt haben, entwickeln wir die Binome s_m mit $m = 0$ und 1 nach fallenden Potenzen.

3. Für $e^{a} > \varrho > e^{-a}$: Wir entwickeln die Binome s_m mit $m = 0$ und 1 nach fallenden — die Binome s_m mit $m = 2$ und 3 nach steigenden Potenzen.

4. Für $\varrho = e^{-a}$: Nachdem wir diese Werte in die Formeln (34) und (35) eingesetzt haben, entwickeln wir die Binome s_m mit $m = 2$ und 3 nach steigenden Potenzen.

5. Für $\varrho < e^{-a}$: Wir entwickeln alle Binome s_m nach steigenden Potenzen.

Durch diese Operationen werden wir nach einfachen Umformungen die Ausdrücke für $\Re_r$ und $\Re_x$ in der Form $a + \sum_{n=0}^{n=\infty} Q_n$ erhalten, wobei a und Q_n sich wie in folgender Tabelle verhält.

Ferner können wir die Ausdrücke unter dem Zeichen Π (siehe die Tabelle) und danach unter Σ entwickeln, die reellen und imaginären Größen separieren, und erhalten dann die Ausdrücke für die radialen Komplexfaktoren in der Form von

$$\Re = \Re_1 + j\,\Re_2 = \sqrt{\Re_1^2 + \Re_2^2}\; e^{j \operatorname{arc\,tg} \frac{\Re_2}{\Re_1}}, \qquad (36)$$

	$\mathfrak{R}_r$		$\mathfrak{R}_z$	
	a	Q_n	a	Q_n
$\varrho > e^{\frac{\pi}{2}}$	0	$2\,K_{2n}\cosh\left[(4n+1)\,\sigma + j\left(\frac{\pi}{2}-\sigma\right)\right] \cdot \varrho^{-(4n+1)}$	0	$\frac{2\,K_{2n}}{(1-j)}\left\{2(1-2nj)\cosh\left[(4n+3)\,\sigma + j\left(\frac{\pi}{2}-\sigma\right)\right] + (4n+1+j)\cosh\left[(4n+5)\,\sigma + j\left(\frac{\pi}{2}-\sigma\right)\right] \cdot \varrho^{-2}\right\} \varrho^{-2(2n+1)}$
$\varrho = e^{\sigma}$	$2^{-\frac{1-j}{2}} \cdot e^{-j\left(\frac{\pi}{2}-\sigma\right)}$	$K_{2n}\, e^{-2(4n+1)\sigma + j\left(\frac{\pi}{2}-\sigma\right)}$	$2^{-\frac{1+j}{2}}(3j-1) \cdot e^{-\sigma - j\left(\frac{\pi}{2}-\sigma\right)}$	$\frac{K_{2n}}{(1-j)}\{2(1-2nj) + (4n+1+j)\,e^{-4\sigma}\}\, e^{-(8n+3)\sigma + j\left(\frac{\pi}{2}-\sigma\right)}$
$e^{\sigma} > \varrho > e^{-\sigma}$	0	$K_n e^{j\left(\frac{\pi}{2}-\sigma\right)} (e^{\sigma}\varrho)^{-(4n+1)} - \frac{1}{2}\varrho^j K_{n-1}\left(j+(-1)^n e^{\frac{\pi}{2}}\right)(e^{-\sigma}\varrho)^{2n}$	0	$\frac{K_{2n}e^{\sigma}}{(1-j)}\{2(1-2nj) + (4n+1+j)(e^{\sigma}\varrho)^{-2}\} (e^{\sigma}\varrho)^{-2(2n+1)} - \varrho^j \frac{K_{n-1}e^{-\sigma}}{2(1-j)}\left(j+(-1)^n e^{\frac{\pi}{2}}\right) \{2(n+j) + [1-(2n-1)j](e^{-\sigma}\varrho)^2\}(e^{-\sigma}\varrho)^{2n-1}$
$\varrho = e^{-\sigma}$	$2^{-\frac{1-j}{2}} \cdot e^{j\left(\frac{\pi}{2}-\sigma\right)}$	$\frac{1}{2}K_{n-1}\left(j(-1)^n e^{\frac{\pi}{2}} - 1\right) e^{-2n\sigma}$	$2^{-\frac{1+j}{2}}(3j-1) \cdot e^{\sigma + j\left(\frac{\pi}{2}-\sigma\right)}$	$\frac{K_{n-1}}{2(1-j)}\left(j(-1)^n e^{\frac{\pi}{2}} - 1\right)\{2(n+j) + [1-(2n-1)j]e^{-4\sigma}\} e^{-(4n-1)\sigma}$
		$K_n \varrho^j \left(j+(-1)^{n+1}\right) \sinh(2n+3)\,\sigma \cdot \varrho^{2(n+1)}$	0	$\frac{K_n}{1-j}\varrho^j\left(j+(-1)^{n+1}\right)\{2(n+1+j)\sinh 2(n+1)\sigma + [1-(2n+1)j]\sinh 2(n+2)\sigma \cdot \varrho^2\}\varrho^{2n+1}$

$$K_n = \frac{\prod_{k=0}^{k=n}(-j-2k+1)}{2^n(n+1)!}$$

wobei $\Re_1$ und $\Re_2$ reell sind. Wir schreiben hier nur das Resultat für den Modul der $\Re_x$ für $\varrho > e^{\sigma}$:

$$\sqrt{\Re_{1r}^2 + \Re_{2r}^2} = \sqrt{4 Z_1^2 \varrho^{-2} + \tfrac{2}{3} Z_1 Z_5 \varrho^{-6} + [\tfrac{5}{18} Z_5^2 + \tfrac{1}{12} Z_1 Z_9] \varrho^{-10} + \cdots} \quad (37)$$

wobei

$$Z_f = \sqrt{(\cos\sigma \,.\, \sinh f\sigma)^2 + (\sin\sigma \,.\, \cosh f\sigma)^2}, \quad (37\,a)$$

(37), (37a) und (A_1) zeigen, daß $|\lim B_r|_{r=\infty} = 0$, die B_r schneller als die der $\frac{1}{r}$ abnehmen. Dasselbe können wir auch über B_x und $\mathcal{E}$ durch direkte Berechnung des Moduls der bezüglichen radialen Komplexfaktoren oder durch Vergleichung der Ranggröße der bezüglichen Vektorkomponenten mit Hilfe der Differentialgleichungen finden.

Daraus folgt, daß die Energie E des elektromagnetischen Feldes in der Volumeneinheit unserer Wellen schneller als $\frac{1}{r^2}$ abnehmen wird, wenn wir mit dem $r = r_1$ groß genug anfangen. Sei $E = E_1$, wenn $r = r_1$; dann ist der gesamte Energiefluß durch den Wellenquerschnitt von $r = r_1$ bis $r = \infty$ kleiner als

$$E_1 \int_{r_1}^{\infty} \frac{2\pi r}{r^{2+\delta}}\, dr = 2\pi E_1 \frac{1}{r_1^{\delta}},$$

wobei $\delta > 0$. Das heißt, daß der axiale Energiefluß außerhalb des Radius r_1 endlich ist. Weil aber unsere Vektorkomponenten endlich sind, so ist er es auch innerhalb des Radius r_1. Folglich ist der gesamte Energiefluß, der von unseren Wellen übertragen wird, endlich, und deshalb ist es grundsätzlich nicht unmöglich, solche Wellen durch eine Strahlungsquelle mit begrenzten Dimensionen ausstrahlen zu lassen.

Auf diese Frage hoffe ich später zurückzukommen.

Durch einfaches Einsetzen von $\varrho = 0$ in (34) sieht man, daß $|B_r|_{\varrho=0} = 0$ und folglich nach (29) $|B_r|_{r=0} = 0$, wie oben festgestellt war, eine notwendige Bedingung für die axialen Wellen im freien Medium ist.

Es ist interessant, die folgenden Eigenschaften zu verfolgen. Wenn r unendlich klein ist, so wird sich die Phase eines jeden elektromagnetischen Vektors unendlich schnell in Abhängigkeit von r ändern (während die Amplitude sich der Null annähert). Man kann sagen, daß die radiale Linearfrequenz $\frac{\partial \psi}{\partial r}$ an $r = 0$ zum Unendlichen geht, während die axiale Linearfrequenz $\left(\omega = \frac{\partial \psi}{\partial x}\right)$ konstant ist. Mit anderen Worten, wenn r

unendlich klein ist, so werden die äquiphasialen Linien asymptotisch der Achse parallel.

Aus den eben erhaltenen Lösungen in der Form (A_1), (A_2) und (A_3) mit verschiedenen M, r_0, σ und ω, wie auch mit verschiedenen Anfangsphasen, d. h. mit verschiedenen Anfangspunkten für x und t, können wir Summen zusammensetzen, die auch Lösungen für die freien achsensymmetrischen Wellen darstellen. Solche Wellen könnten wir „zylindrische" Wellen nennen; die unverzerrten Wellen würden dann als Sonderfall der zylindrischen Wellen angesehen. Falls die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten dieser komponenten Wellen einander gleich sind, so werden die resultierenden zylindrischen Wellen unverzerrt sein; falls aber diese Geschwindigkeiten einander nicht gleich sind, so werden die resultierenden Wellen sich periodisch verzerren.

6. Übergang von den zylindrischen zu den konischen Wellen. Schluß. Setzen wir voraus, daß r_0 in unseren Wellen sich kontinuierlich mit x verändert, so würden wir von dem Einzelfalle der zylindrischen zu dem allgemeinen Falle der axialen Welle übergehen falls wir die Maxwellschen Beziehungen nicht zerstören.

Doch ist diese Übergangsmethode im allgemeinen nicht zulässig, weil die so erhaltenen Gleichungen der Wellen im allgemeinen die Maxwellschen Gleichungen nicht mehr befriedigen werden.

In Wirklichkeit ist aus den Formeln (A_1), (A_2) und (A_3) ohne weiteres zu ersehen — obwohl die Variabilität des r_0 keinen Einfluß auf die Differentialquotienten nach r hat —, daß die Differentialquotienten nach x anders ausgedrückt sind, wenn r_0 veränderlich ist, als wenn r_0 konstant ist.

Doch werden diese Beziehungen annähernd befriedigt, wenn $\frac{dr_0}{dx}$ sehr klein im Vergleich mit ωr_0 ist. Dann wird unsere Methode des Übergangs von den zylindrischen zu den allgemeinen axialen Wellen approximativ zulässig. Solche axialen Wellen können wir axiale Wellen „mit sehr kleinen Divergenzwinkeln" nennen. In dem besonderen Falle, daß r_0, beginnend mit $r_0 = 0$, sehr langsam zunimmt, können wir solche Wellen als konische Wellen mit sehr kleinen Divergenzwinkeln bezeichnen.

Der Verfasser hält die Behandlung der zylindrischen und konischen Wellen für sehr wesentlich, nicht nur wegen ihrer interessanten theoretischen Eigenschaften, sondern auch, weil solche Wellen häufig als Ableitungselement der Strahlungsfortpflanzung in derselben Weise, wie z. B. sphärische oder flache Wellen, angesehen werden können.

Trotz der relativen Kompliziertheit ihrer Konstruktion haben die zylindrischen und konischen Wellen den Vorteil, physikalisch ausführbar zu sein; das können wir weder von sphärischen noch von flachen Wellen sagen.

Flache, elektromagnetische Wellen erfordern eine unendliche Ausstrahlungsebene, was natürlich nicht ausführbar ist.

Die elektromagnetischen Wellen mit sphärischer Symmetrie sind deswegen undenkbar, weil solche Symmetrie keinen Raum für die Geschlossenheit der Verschiebungsstromkreise und der magnetischen Kraftlinien gibt. In Wirklichkeit kann die elektromagnetische Welle nur eine Achsensymmetrie, aber keine sphärische Symmetrie haben.

Mit dem Begriff der flachen und sphärischen Welle sind zwei Prinzipien verbunden, die sehr häufig als allgemeine Fundamentalprinzipien angesehen werden, und die in Wirklichkeit nur in manchen Fällen nützlich sind, während sie in einigen Fällen zu unnötigen Schwierigkeiten und wesentlichen Mißverständnissen führen. Gemeint sind das Prinzip von Huygens und das Theorem von Poynting.

Jede komplexe Aufgabe führt, falls sie von dem Standpunkt des Prinzips von Huygens betrachtet wird, zu einer unendlichen Zahl der Gleichungen mit einer unendlichen Zahl von Unbekannten.

Würden wir das Poyntingsche Theorem auf unsere unverzerrte zylindrische Welle anwenden, so wären wir gezwungen, eine komplexe Darstellung einzuführen für die Wellenfortpflanzung längs der krummen Linien, die den magnetischen Kraftlinien orthogonal sind, anstatt die einfache, physikalische Darstellung für die achsengerichtete Vorschubbewegung der magnetischen Kraftlinien zu geben, die in der meridionalen Ebene liegen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn E. A. B. Snoaden in London, mit dem ich einen längeren Meinungsaustausch über vorliegende Arbeit gehabt habe, meinen besten Dank auszusprechen, und ebenso Herrn Professor Dr. G. W. O. Howe in Glasgow zu danken, der in liebenswürdiger Weise mein Originalmanuskript, in dem vorliegende Arbeit neben anderen enthalten war, durchgelesen und einige wertvolle Bemerkungen dazu gemacht hat.

London 1928.

Über die Synthese von Elementen.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1929.)

In dieser Mitteilung wird die Frage nach der Energie und Frequenz der Strahlung betrachtet, welche bei möglicher Vereinigung einzelner Protonen zu Atomkernen einiger Elemente entstehen muß. Es wird dabei gezeigt, daß die Schwingungsperioden dieser Strahlungen ganzen Zahlen von „Chrononen" gleich sind. Auf Grund energetischer Betrachtungen werden die wahrscheinlichsten Synthesen der Atomkerne festgestellt; die Frequenzen der entsprechenden Strahlungen stimmen dabei mit den Beobachtungen von Millikan und Cameron an Höhenstrahlen vollständig überein. Zum Schluß wird die Masse des Protons theoretisch berechnet.

Der Ursprung der Höhenstrahlung kann, wie bekannt, am wahrscheinlichsten auf die Prozesse zurückgeführt werden, welche sich im interstellaren Raume beim Aufbau der Atomkerne einiger Elemente aus Protonen vollziehen. Diese Erscheinung kann für die einfachsten Fälle folgendermaßen dargestellt werden: Wir können als ein Beispiel den Aufbau eines Heliumkernes aus Protonen und Elektronen behandeln*. Es muß aber von vornherein betont werden, daß die Gesetzmäßigkeiten, welche hier betrachtet werden, dem Anschein nach nur bei besonderen Bedingungen, nämlich bei sehr kleiner Dichte und sehr großer Ionisation, also etwa nur im interstellaren Raume verwirklicht werden können. Für unsere Ziele ist von großer Bedeutung die zuerst von Uhlenbeck und Goudsmit ausgesprochene Idee eines rotierenden Elektrons. Denkt man sich ein Elektron mit einem Drehimpuls $\frac{h}{4\pi}$ durch elektrostatische Kräfte an ein Proton herangezogen, so wird dies Proton infolge von Induktion auch einen Spin erhalten. Die dabei entstehende magnetische Kraft wird eine entgegengesetzte Richtung im Vergleich mit der elektrostatischen haben. Somit muß schließlich ein solcher Gleichgewichtszustand entstehen, wenn die beiden Kräfte gleich sind. Dabei lassen wir auch zu, daß die absoluten Werte der magnetischen Momente $\mathfrak{M}$ des Elektrons und Protons gleich werden. Schreibt man dem Proton und dem Elektron in diesem Zustand die Form von koaxialen Ringen zu, deren Zentren eine Ent-

* Neuerdings ist die Arbeit von D. Enskog, ZS. f. Phys. **52**, 203, 1928, erschienen, in welcher ein ähnliches Problem eingehend betrachtet wird. Doch sind die Ergebnisse von D. Enskog nicht ganz bequem für die Ziele dieser Arbeit zu gebrauchen.

fernung x haben, so erhalten wir für die elektrische Anziehungskraft F_e den Ausdruck (annähernd)

$$F_e = \frac{e^2}{x^2}, \tag{1}$$

wo e die Elementarladung bedeutet. Die magnetische Kraft F_m kann annähernd dargestellt werden durch

$$F_m = \frac{6\,\mathfrak{M}^2}{x^4}, \tag{2}$$

wo $\mathfrak{M}$ das Magnetmoment bedeutet. Gemäß dem Gesagten haben wir

$$\frac{e^2}{x^2} = \frac{6\,\mathfrak{M}^2}{x^4}.$$

Daraus folgt, daß

$$x = \sqrt{6}\,\frac{\mathfrak{M}}{e} \tag{3}$$

sein muß.

Ist der Drehimpuls des Elektrons gleich $\frac{h}{4\pi}$, so ergibt sich

$$\mathfrak{M} = \frac{e\,h}{8\,\pi\,H\,c}. \tag{4}$$

Hier ist h die Plancksche Konstante, H die Protonenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit. Auf die Masse des Elektrons wird dabei verzichtet*.

Zu der in beschriebener Weise entstandenen Gruppe aus einem Elektron und einem Proton kann dabei noch ein Proton herangezogen werden. Es entsteht somit eine Art von sehr dicht gebautem, einmal ionisiertem Wasserstoffmolekül. Die Energie, welche dabei befreit wird, ist gleich

$$U_g = 2\left(\frac{e^2}{x_g} - \frac{e^2}{2\,x_g} - \frac{2\,\mathfrak{M}_g^2}{x_g^3} + \frac{2\,\mathfrak{M}_g^2}{8\,x_g^3}\right). \tag{5}$$

Hier ist x_g die Entfernung der Protonenzentren vom Elektronenzentrum (das Elektron befindet sich zwischen den Protonen). Analog der Formel (3) berechnet sich x_g zu

$$x_g = \sqrt{\tfrac{4}{3}\cdot\tfrac{15}{16}\cdot 6}\,.$$

Das Moment $\mathfrak{M}_g$ ist analog $\mathfrak{M}$ gleich

$$\mathfrak{M}_g = \frac{e\,h}{16\,\pi\,H\,c}.$$

Die Momente der Protonen und des Elektrons werden einander gleich angenommen.

---

* e ist in elst. Einh. gemessen.

Gemäß dem Gesagten erhält man

$$U_g = \frac{e^2 H c}{h} \cdot 2 \left(\frac{16\pi}{2\sqrt{\frac{4}{3}\frac{15}{16}\cdot 6}} - \frac{7.2.16\pi}{8\left(\sqrt{\frac{4}{3}\frac{15}{16}\cdot 6}\right)^3} \right) \tag{6}$$

oder

$$U_g = 9{,}80 \frac{e^2 H c}{h}.$$

Diese Energie wird den Drehimpuls des Systems entsprechend vergrößern. Doch kann diese Vergrößerung unbeachtet gelassen werden, da im Endzustande die betreffende Energie in Form von Strahlung wieder emittiert wird. Es kann deshalb angenommen werden, daß

$$\mathfrak{M}_s = \tfrac{1}{2}\mathfrak{M}$$

ist. Die Ladung des Systems ist gleich e. Unter passenden Bedingungen können zwei solche Systeme in eine Entfernung kommen, bei welcher die magnetischen Anziehungskräfte der elektrostatischen Abstoßung gleich sind und die Vereinigung der beiden Systeme in einen Heliumkern hervorrufen können. Die Arbeit U_s, welche für eine solche Vereinigung nötig ist, kann analog U_g, aber in vereinfachter Weise, bestimmt werden:

$$U_s = \frac{e^2}{x_s} - \frac{2\mathfrak{M}_s^2}{x_s^3} = 13{,}68 \frac{e^2 H c}{h}. \tag{7}$$

Hier ist, analog der Formel (3),

$$x_s = \sqrt{6} \cdot \frac{\mathfrak{M}_s}{e}.$$

Eine exaktere Rechnung würde einen kleineren Wert von U_s ergeben, doch spielt der Wert von U_s in den weiteren Rechnungen keine sehr große Rolle, und man kann sich mit dem angenäherten Werte begnügen.

Da jede der sich vereinigenden Gruppen die Energie U_g mit sich bringt, so ist die dabei übrigbleibende Energie gleich

$$2\,U_g - U_s.$$

Wird der Kernaufbauprozeß hier beendet, so muß diese Energie in irgendwelcher Weise dem neuentstandenen Heliumkerne entnommen werden. Das kann sich in Form von Emission eines Quants vollziehen. Damit aber der so gebaute Atomkern eine genügende Stabilität hat, muß angenommen werden, daß noch eine gewisse Energie durch Verdichtung befreit wird. Diese Energie muß wenigstens gleich

$$2\,U_g$$

sein *.

* Da sonst die weiteren Stöße beschriebener Art den Kern zerstören könnten.

Der dabei entstandene Atomkern könnte nur bei solchen Dichten und Temperaturen zerfallen, wenn zwei der oben beschriebenen Systeme ihn gleichzeitig (in genügend kleinem Zeitintervall) treffen, was nur etwa im Innern der Sterne zu erwarten wäre. Die gesamte Energie, welche gemäß dem Gesagten beim Aufbau des Heliumkernes ausgestrahlt wird, ist gleich

$$4\,U_g - U_s$$

oder, nach Formel (6) und (7),

$$4\,U_g - U_s = 25{,}52\,\frac{e^2 H c}{h}.$$

Der Massenverlust, welcher dadurch hervorgerufen wird, ist gleich

$$25{,}52\,\frac{e^2 H}{h c}.$$

Relativ zur Masse jedes der vier Protonen, die im Heliumkerne vereinigt werden, ist der Massenverlust also

$$\Delta H = 6{,}38\,\frac{e^2}{h c} \tag{8}$$

oder

$$\Delta H = 0{,}00737.$$

Setzt man somit das Atomgewicht von Helium gleich 4,00216, so erhält man für Wasserstoff 1,00791, was mit dem Experimentalwerte 1,00778 in Übereinstimmung ist. Dieselbe Größenordnung von ΔH würde man erhalten, falls man dem Elektron einen Drehimpuls $\frac{h}{2\pi}$ zuschreibt und x nicht parallel, sondern normal zur Drehachse der Elektronen und Protonen annimmt.

Die Energie, welche beim Kernaufbau frei wird, kann nicht nur im Endzustande, sondern auch bei der Vereinigung des Elektrons mit zwei Protonen emittiert werden. Man muß dabei nur zulassen, daß das magnetische Moment des Elektrons in diesem Stadium der Kernbildung noch bedeutend größer ist als die Protonenmomente. Durch den Rückstoß bei der Emission dieses Energiequants müßte das emittierende System eine solche Geschwindigkeit erhalten, daß der weitere Kernaufbau selbsttätig vor sich gehen könnte. Die Energieemission kann also nicht als Folge, sondern als Ursache der Kernsynthese angesehen werden.

Es wäre nicht schwer, in ähnlicher Weise die Synthese von komplizierteren Atomkernen zu betrachten, doch muß hervorgehoben werden,

daß bisweilen solche Konstruktionen doch infolge des Mangels an entsprechenden Beobachtungsergebnissen problematisch bleiben*.

Abgesehen von den vorgeführten Betrachtungen muß anerkannt werden, daß die Protonenvereinigung nach den letzten Messungen der Höhenstrahlung sehr wahrscheinlich ist. Da außerdem keine besonders großen Mengen von Wasserstoff im kosmischen Raume zu beobachten sind, so kann die Hypothese aufgestellt werden, daß die Protonen selbst im interstellaren Raume synthetisiert werden. Ist das Gesetz der Erhaltung von Materie und Energie auch hier anwendbar, so können die Protonen nur auf Kosten der Strahlungsenergie aufgebaut werden**. Gleichzeitig ist auch die Elektronensynthese zu erwarten.

Um die außerordentliche Intensität dieser Prozesse klarzumachen, muß folgendes gesagt werden: Die mittlere Dichte ϱ der Materie ist (bei Berücksichtigung der Sterne, Nebel und verdünnten Gase im interstellaren Raume) etwa gleich $10^{-23}\ \frac{g}{cm^3}$ oder etwas mehr***. Soweit die Materie in Sternen und dichteren Nebeln sich befindet, wird sie in Strahlung verwandelt. Diese Erscheinung könnte in solcher Weise gedeutet werden. Bei großen Dichten und Temperaturen im Innern der Sterne können reibungsähnliche Kräfte auf die rotierenden Protonen und Elektronen wirken, wodurch die spinnende Bewegung gebremst werden muß. Dabei würden aber die Kerne der Atome zerfallen und die Protonen und Elektronen vernichtet werden. Die Energie der elektrischen Atomfelder könnte dann in Form von Strahlungsquanten emittiert werden. Nach gröberer Schätzung könnte man annehmen, daß etwa der Wert

$$1\ \frac{erg}{g\,.\,sec} = \frac{1}{c^2}\,\frac{1}{sec} = 1{,}1\,.\,10^{-21}\,\frac{1}{sec} = \Gamma$$

(jede Sekunde pro Gramm Masse) in Energie verwandelt wird****.

Andererseits ist es bekannt, daß die Intensität der Höhenstrahlung etwa 0,1 der gesamten Strahlung der Sterne (die Sonne ausgeschlossen) ausmacht†. Da bei der Protonenvereinigung, welche die Höhenstrahlung bedingt, jedes Proton im Mittel 0,008 seiner Masse verliert, so muß die

---

* Außerdem muß bemerkt werden, daß die hier betrachteten Eigenschaften vielleicht nur den Protonen und Elektronen in sehr verdünnter und stark ionisierter Materie zugeschrieben werden können.

** Die möglichste Ursache der Verwandlung von Strahlungsquanten in Materie könnten die großen Differenzen der Gravitationspotentiale im kosmischen Raume sein.

*** Vgl. z. B. A. S. Eddington, Der innere Aufbau der Sterne, Berlin 1928.

**** l. c.

† R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 929, 1928.

gesamte aus Energie in Materie übergehende Masse rund 120 mal größer sein als diejenige Masse, welche in Form der kosmischen Strahlen dabei emittiert wurde Da die Strahlung, welche in solcher Weise entsteht, 10 mal schwächer als das Sternlicht ist, so muß die Umwandlung der Energie in Materie etwa $\frac{120}{10} = 12$ mal intensiver als der entgegengesetzte Prozeß sein. Zieht man noch in Betracht, daß die mittlere Energiedichte im Raume etwa gleich $10^{-33} \frac{g}{cm^3}$ sein muß, also rund 10^{10} mal kleiner als die Dichte der Materie*, so erhält man, daß

$$12 \cdot 10^{10} \frac{erg}{g \cdot sec} = 1{,}3 \cdot 10^{-10} \frac{1}{sec} = \Pi$$

aus Energie in Materie (pro Gramm Energie jede Sekunde) verwandelt wird. Diese Zahlen zeigen, daß die Ausstrahlung der Materie im Vergleich mit der Kondensation der Strahlung in Materie sehr klein sein muß. Unser Weltsystem befindet sich also jetzt in einer solchen Entwicklungsperiode, in welcher kein Gleichgewicht zwischen Materie und Energie herrscht und die Energie relativ sehr schnell in Materie verwandelt wird. Ist ϱ die mittlere Materie und $\mathcal{E}$ die mittlere Energiedichte im kosmischen Raume und

$$D = \varrho + \mathcal{E}, \tag{9}$$

so kann man D als eine Konstante ansehen, insofern das Energie- bzw. Materieerhaltungsgesetz gültig ist. Es kann auch eine solche Beziehung geschrieben werden:

$$\Pi \mathcal{E} - \Gamma \varrho = \frac{d\varrho}{dt}. \tag{10}$$

Aus den Gleichungen (9) und (10) ergibt sich, daß

$$\varrho = \Delta \cdot e^{-(\Pi+\Gamma)t} + \frac{\Pi D}{\Pi + \Gamma}, \tag{11}$$

wo Δ eine gewisse Konstante bedeutet.

Die Formel (11) zeigt, daß im Gleichgewichtszustande

$$\varrho = \frac{\Pi D}{\Pi + \Gamma} \quad \text{und also} \quad \mathcal{E} = \frac{\Gamma D}{\Pi + \Gamma}$$

sein muß. Zieht man die oben angezeigten Werte von Π und Γ in Betracht, so kann man zu dem Schluß kommen, daß es viel mehr Materie als Energie im Weltraume geben muß. Das entspricht qualitativ den Experimentalergebnissen, wie sie z. B. bei Eddington* vorgeführt werden.

* A. Eddington, l. c.

Würde man zu der quantitativen Seite der Frage übergehen, so könnte man feststellen, daß die mittlere Materiedichte kleiner als der Gleichgewichtswert ist. Dementsprechend vollzieht sich der Übergang der Strahlung in Materie, und die Intensität dieser Erscheinung ist äußerst groß *.

Würde man zulassen, daß jedes Energiequant im Mittel eine gewisse Zeit T_ε in Form von Energie und eine andere Zeit T_ϱ in Form von Materie existiert, so müßte

$$\frac{T_\varrho}{T_\varepsilon} = \frac{\varrho}{\mathcal{E}} = \frac{\Pi}{\Gamma}$$

sein. Daraus ergibt sich

$$T_\varrho = T_\varepsilon \frac{\Pi}{\Gamma}.$$

Da die entferntesten Sternnebel, welche noch beobachtet werden können, eine Entfernung von etwa 10^6 Lichtjahren haben, so ist es möglich anzunehmen, daß T_ε auch eine ähnliche Größenordnung hat. Dann würde man für T_ϱ den Wert von 10^{17} Jahren erhalten, was der Zeit entspricht, welche ein verdünnter kosmischer Nebel braucht, um bis zu den letzten Entwicklungsstufen eines Sternes zu evolutionieren. Das ist auch die mittlere Lebensdauer eines Protons oder Elektrons, also die Zeit, während welcher der Drehimpuls der Elementarteilchen beibehalten wird.

Weitere Einzelheiten dieser kosmischen Erscheinung können vielleicht etwas weniger problematisch gedeutet werden.

Es kann nämlich gezeigt werden, daß alle Massenänderungen, welche bei der Protonenvereinigung und Protonenbildung beobachtet werden, gewissen einfachen Gesetzmäßigkeiten folgen.

Vor einiger Zeit erschien eine Arbeit von Millikan und Cameron**, in welcher der Ursprung der durchdringenden Höhenstrahlung diskutiert wird. Dabei wird festgestellt, daß die Strahlung am wahrscheinlichsten aus vier Banden besteht, deren Wellenlängen entsprechend gleich

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 2{,}69 \cdot 10^{-13}\,\text{cm} \\ \lambda_2 &= 5{,}47 \cdot 10^{-13}\ \text{„} \\ \lambda_3 &= 10{,}5\ \cdot 10^{-13}\ \text{„} \\ \text{und } \lambda_4 &= 45{,}3\ \cdot 10^{-13}\ \text{„} \end{aligned}$$

* Die Formel (11) würde eine Halbwertszeit von nur etwa 300 Jahren ergeben. Eine solche Zahl hat natürlich keine reelle Bedeutung und zeigt, daß hier eine Halbwertszeit kaum einen Sinn haben kann.

** R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **32**, 533, 1928.

sind. Diese Ergebnisse können mit den Zahlen zusammengestellt werden, welche in meiner nahezu gleichzeitig erschienenen Mitteilung „Zur Frage nach der Struktur der Zeit*" veröffentlicht wurden. In der genannten Mitteilung wird gezeigt, daß im Falle von diskontinuierlicher Struktur der Zeit nur solche Wellenlängen elektromagnetischer Strahlung im Vakuum existieren können, welche ein ganzes Vielfaches des Wertes

$$\Lambda_0 = 1{,}35 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}$$

bilden.

Der Ursprung der Höhenstrahlung kann, wie gesagt, auf die Prozesse zurückgeführt werden, welche sich bei dem Aufbau von Atomkernen mehrerer Elemente aus Protonen vollziehen. Dabei erleidet jedes Proton einen bestimmten Massenverlust. Der gesamte Massenverlust aller zu einem Kerne sich vereinigenden Protonen soll dabei in Energie verwandelt und in Form eines Quants ausgestrahlt werden. Ist ΔH der Massenverlust jedes Protons, N die Zahl der Protonen und λ die Wellenlänge der entstehenden Strahlung, so ergibt sich

$$\lambda = \frac{h}{N \cdot \Delta H \cdot c}. \tag{12}$$

Aus dem Gesagten folgt, daß in unserem Falle

$$\frac{h}{N \cdot \Delta H \cdot c} = n \Lambda_0$$

oder

$$n = \frac{h}{N \cdot \Delta H \cdot c \cdot \Lambda_0} \tag{13}$$

sein muß, wobei n eine ganze Zahl bedeutet. Die Werte von ΔH können für mehrere Elemente aus den Messungen von Aston mit seinem Massenspektrographen** erhalten werden. Für Elemente mit kleinerem Atomgewicht liegen meistens direkte Beobachtungsergebnisse vor, bei größeren Atomgewichten muß man sich dagegen mit angenäherter Interpolation begnügen, da hier genaue Messungen nur für P, Cl, As, Kr, J, Sn, Xe und Hg ausgeführt worden sind.

Aus Gleichung (13) erhält man

$$N = \frac{h}{\Delta H \cdot c \cdot \Lambda_0 \cdot n}. \tag{14}$$

Eine wirkliche Bedeutung können selbstverständlich nur solche Werte von N haben, welche mit einer ganzen Zahl in den Fehlergrenzen über-

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **51**, 737, 1928.
** F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 487, 1928.

einstimmen. Diese Werte entsprechen also solchen Elementen, deren Atomkerne direkt aus Protonen aufgebaut werden können. Die folgende Tabelle 1 gibt die Zusammenstellung solcher Elemente. Dabei ist für Λ_0 der Wert $1{,}33 \cdot 10^{-13}$ cm angenommen worden. Die Werte für die Wellenlänge λ_1 sind nach der Formel (12) und λ_2 nach der Formel

$$\lambda_2 = n \Lambda_0$$

erhalten worden. Die mit einem Stern markierten Zahlen sind durch Interpolation gewonnen.

Tabelle 1.

Elemente	N	$\lambda_1 . 10^{13}$	$\lambda_2 . 10^{13}$	n	Elemente	N	$\lambda_1 . 10^{13}$	$\lambda_2 . 10^{13}$	n
Sn_{120} . . .	120	1,29	1,33	1	B_{11}	11	17,6	17,3	13
Fe	56	2,69	2,66*	2	B_{10}	10	20,4	20,0	15
Ca	40	3,91	3,94*	3					
Si	28	5,47	5,32*	4					
Mg	24	6,75	6,65*	5	Li_7	7	30,8	30,6	23
Ne_{22} . . .	22	7,89	7,88	6	Li_6	6	37,8	37,6	29
	—	—	9,31	7	He	4	45,3	45,2	34
O	16	10,54	10,64	8					
	—	—	11,97	9					
N	14	13,00	13,30	10					
C	12	14,61	14,62	11					

Um die Tabelle 1 zu ergänzen, kann noch erwähnt werden, daß die Wellenlänge, welche $n = 1$ entspricht, auch bei der Umwandlung eines Elektrons und eines Protons in Energie entstehen kann. In diesem Falle ist

$$\lambda_1 = 1{,}31 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$$

gleich der Wellenlänge der entsprechenden Broglie wellen.

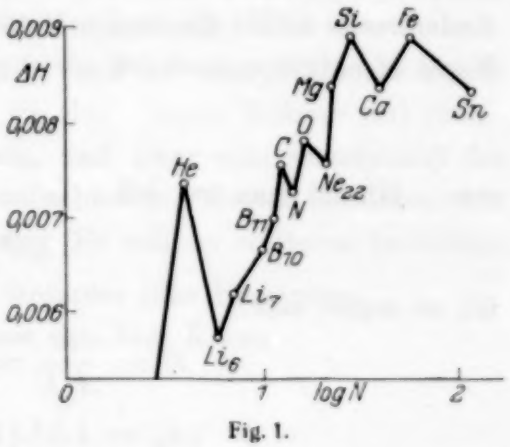


Fig. 1.

Die kleinen Differenzen zwischen λ_1 und λ_2 in der Tabelle 1 können leicht auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden. Es ist bei einer solchen Annahme möglich, den Wert von ΔH zu verbessern, indem man den Wert von λ_1 in die Formel (12) einsetzt und aus dieser Gleichung ΔH berechnet. Dann ergeben sich Werte, welche in Fig. 1 graphisch dargestellt sind. Die Kurve in dieser Figur ist sehr ähnlich der Experimentalkurve von Aston. Doch sind einige sehr bemerkenswerte Einzelheiten hinzugetreten, welche auf der Astonschen Kurve wenig zum Vorschein kamen. Die Maxima, welche

am stärksten ausgeprägt sind, entsprechen den Elementen He, Si und Fe. Die Atomkerne dieser Elemente sind also aus Protonen gebaut, welche die größten Energiemengen verloren haben. Somit müssen die Synthesen dieser Elemente am meisten möglich sein, und die Strahlung mit der entsprechenden Wellenlänge muß die größte Intensität haben. Es sind wirklich gerade solche Wellenlängen von Millikan und Cameron gemessen worden, was auf die Richtigkeit dieser Überlegungen deutet.

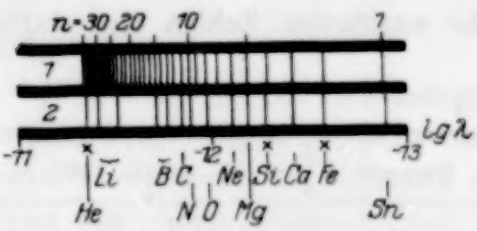


Fig. 2.

In Fig. 2 ist die Zusammenstellung der theoretisch möglichen kürzesten Wellenlängen mit denjenigen, welche beim Aufbau von Elementen ausgestrahlt werden, gegeben. Die Linien, welche durch Kreuze bezeichnet sind, entsprechen den Beobachtungen von Millikan und Cameron. Die Wellenlängen sind im logarithmischen Maßstab aufgetragen.

Zum Schluß können noch einige Gedankengänge verfolgt werden, welche zeigen, daß auch die Masse jedes einzelnen Protons durch gewisse Gesetzmäßigkeiten bestimmt wird. An einer andern Stelle* ist gezeigt worden, daß der absolute Wert des Gravitationspotentials in keinem Falle C^2 übersteigen kann. Bei der Bewegung in einem Gravitationsfelde könnte also die Energie einer Elementarmasse H den Wert Hc^2 nicht übersteigen Andererseits müßte die maximale mögliche Energie, welche in der fallenden Masse H aufgespeichert ist, gleich

$$\frac{hc}{\Lambda_0}$$

sein. Nimmt man an, daß

$$Hc^2 = \frac{hc}{\Lambda_0} \tag{15}$$

ist, so ergibt sich:

$$H = \frac{h}{\Lambda_0 C} = 1{,}667 \cdot 10^{-24}, \tag{16}$$

$$(\Lambda_0 = 1{,}31 \cdot 10^{-13}).$$

Der entsprechende Experimentalwert ist dagegen $1{,}662 \cdot 10^{-24}$, was als befriedigende Übereinstimmung betrachtet werden kann.

Moskau, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **49**, 587, 1928.

Das eindimensionale relativistische Kepler-Problem in der Wellenmechanik.

Von **V. S. Vrkljan** in Zagreb.

(Eingegangen am 23. Januar 1929.)

Es wird gezeigt, daß das eindimensionale relativistische Kepler-Problem, wellenmechanisch behandelt, zu den Energiewerten führt, welche von N. Bohr und A. Sommerfeld im Jahre 1915 berechnet wurden.

In einer unlängst erschienenen Abhandlung* wurde von dem Verfasser dieser Mitteilung gezeigt, daß das eindimensionale Kepler-Problem in der Wellenmechanik dieselben Energieniveaus ergibt wie die ältere Theorie von Niels Bohr. Jetzt aber wird gezeigt, daß das eindimensionale Kepler-Problem, wellenmechanisch behandelt, unter Anwendung der Relativitätstheorie (und zwar der speziellen Relativitätstheorie) auch zu denselben Energieniveaus führt wie die ältere Theorie von N. Bohr und A. Sommerfeld. Daß es sich in beiden Mitteilungen nur um die Möglichkeit handeln kann, um durch das eindimensionale Kepler-Problem zu den bekannten Energieniveaus zu gelangen, ist klar. Dieselbe Möglichkeit bedeutet aber keinen Durchbruch der bekannten Schrödingerschen Regel über die Freiheitsgrade in der Wellenmechanik.

Wir nehmen also wieder an, daß es sich bei dem Wasserstoffatom oder einfach ionisiertem Heliumatom um den starren Rotator mit raumfester Achse handelt (Einkörperproblem, und zwar vom Standpunkt des gegen den Kern relativ ruhenden Beobachters). Weiter schließen wir das Bestehen eines äußeren Feldes aus. Es soll im weiteren bedeuten:

m_0 die („ruhende") Masse des Rotators (des Elektrons),
r die Entfernung des Elektrons von dem Kerne,
e die Ladung des Elektrons,
Ze die Ladung des Kernes,
v die (lineare) Geschwindigkeit des Elektrons,
φ das Azimut des Elektrons,
E_p die „potentielle" Energie des Systems,

---

* ZS. f. Phys. **52**, 735—738, 1928. Indessen bemerkte ich aber, daß das eindimensionale Kepler-Problem auch von Sommerfeld gelöst worden ist; vgl. A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband 1929, S. 81—82.

E_k die relativistische Energie des Elektrons $\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$,

W den Ausdruck $E_k + E_p$,

c die Lichtgeschwindigkeit,

β den Ausdruck $\frac{v}{c}$ und

h die Plancksche Konstante.

Dann lautet die Schrödingersche undulationsmechanische Gleichung für unser Problem

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} [(W - E_p)^2 - m_0^2 c^4] \psi = 0,$$

und durch die Substitution für $W - E_p$ geht diese Gleichung in die Gleichung

$$\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} r^2 \frac{m_0^2 v^2}{1-\beta^2} \psi = 0 \qquad (1)$$

über. Vor weiterer Ableitung werden wir bemerken, daß die Forderung der Eindeutigkeit und Stetigkeit für ψ zu der bekannten Sommerfeldschen Quantenregel

$$\frac{m_0 v r}{\sqrt{1-\beta^2}} = n \frac{h}{2\pi} \qquad (n = \text{ganze Zahl})$$

führt, während das Einsetzen des Wertes

$$r = \frac{Z e^2}{m_0 v^2} \sqrt{1-\beta^2} \; *$$

in die Gleichung (1)

$$\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} \cdot \frac{Z^2 e^4}{v^2} \psi = 0$$

ergibt, eine Relation, welche wieder durch die Forderung der Eindeutigkeit und Stetigkeit zu der schon bekannten Sommerfeldschen Beziehung**

$$v = \frac{2\pi Z e^2}{n h} \qquad \text{bzw.} \qquad \beta = \frac{\alpha Z}{n}$$

führt, wo α den Ausdruck $\frac{2\pi e^2}{h}$ bedeutet.

Die Gleichung (1) kann man

$$\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} \cdot \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} r^2 \frac{m_0 v^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \psi = 0$$

* Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung, 4. Aufl., 1921, S. 170.

** A. Sommerfeld, Atombau, 2. Aufl., 1921, S. 329; 3. Aufl., 1922, S. 575 u. 576.

schreiben oder, da $\frac{m_0 v^2}{\sqrt{1-\beta^2}} = \beta^2 E_k$ ist,

$$\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} \cdot \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} r^2 \beta^2 E_k \psi = 0. \tag{2}$$

Aus der relativistischen Gleichgewichtsbedingung der früheren Quantentheorie

$$\frac{m_0 v^2}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{Ze^2}{r} = -E_p$$

geht hervor

$$E_p = -\beta^2 E_k. \tag{3}$$

Addieren wir zu beiden Seiten dieser Gleichung E_k, so bekommt man

$$W = (1-\beta^2) E_k. \tag{4}$$

Die Definition der „potentiellen" Energie ergibt

$$r = -\frac{Ze^2}{E_p}$$

und durch Anwendung der Gleichung (3)

$$r = \frac{Ze^2}{\beta^2 E_k}.$$

Die Substitution des Ausdruckes für E_k aus der Gleichung (4) in die letzte Gleichung führt zu

$$r = \frac{Ze^2(1-\beta^2)}{\beta^2 W}. \tag{5}$$

Wenn man jetzt in der Gleichung (2) für E_k und r die Ausdrücke aus (4) und (5) einsetzt, so bekommt man

$$\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} \cdot \frac{m_0 Z^2 e^4 \sqrt{1-\beta^2}}{\beta^2 W} \psi = 0.$$

Die bekannte Schrödingersche Forderung der Endlichkeit, Eindeutigkeit und Stetigkeit für ψ ergibt

$$W = \frac{4\pi^2 m_0 Z^2 e^4 \sqrt{1-\beta^2}}{h^2 \beta^2 n^2}$$

oder (wenn man $\sqrt{1-\beta^2}$ in die Reihe entwickelt)

$$W = \frac{4\pi^2 m_0 e^4 Z^2}{h^2 n^2 \beta^2}\left(1 - \frac{1}{2}\beta^2 - \frac{1}{8}\beta^4 - \cdots\right).$$

Aus dieser Gleichung folgt weiter $\left(\text{durch } \beta = \frac{v}{c}\right)$

$$W = \frac{4\pi^2 m_0 e^4 Z^2}{h^2 n^2 c^2} c^2 - \frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2 n^2} - \frac{\pi^2 m_0 e^4 Z^2}{2 h^2 n^2 c^2} v^2 - \cdots$$

und wegen $v = \frac{2\pi Z e^2}{h n}$ (die Reihenentwicklung wird mit dem dritten Gliede abgebrochen!)

$$W = m_0 c^2 - \frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2 n^2}\left(1 + \frac{\pi^2 Z^2 e^4}{h^2 n^2 c^2}\right).$$

Wir sind also zu den schon bekannten Bohr-Sommerfeldschen Energieniveaus für das eindimensionale relativistische Kepler-Problem* gekommen. Damit ist aber immer noch nicht gesagt, daß das eindimensionale Kepler-Problem, wellenmechanisch behandelt, im allgemeinen (d. h. unter allen Umständen) dasselbe liefert wie die ältere Theorie.

Zusammenfassung: Während das dreidimensionale relativistische Kepler-Problem in der Wellenmechanik zu der nicht richtigen Formel der Feinstruktur führt**, ergibt das eindimensionale relativistische Kepler-Problem dieselben Energieniveaus wie die Bohr-Sommerfeldsche Theorie.

Zagreb (Kroatien), Januar 1929.

---

* N. Bohr, Abhandlungen, 1921, S. 96. A. Sommerfeld, Atombau, 2. Aufl., 1921, S. 330; 3. Aufl., 1922, S. 577.

** A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, 1929, S. 135.

Über die Abhängigkeit des Reizschwellenwertes vom Sehwinkel.

Von **F. Löhle** in Potsdam.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1929.)

Die Reizschwellenwerte für foveales und extrafoveales Sehen werden an leuchtenden Kreisscheiben für Sehwinkel zwischen 0,1′ und 1° (foveal) bzw. 14° (extrafoveal) von zwei Beobachtern bestimmt. Für Sehwinkel bis 10′ erweist sich das Ricco'sche Gesetz sowohl für foveales als für extrafoveales Sehen als richtig. Das Pipersche Gesetz wird für Sehwinkel von 2 bis 7° bestätigt. Die von anderen Beobachtern bestimmten Schwellenwerte werden zum Vergleich herangezogen.

Die hier mitgeteilten, in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Hassenstein erhaltenen Beobachtungen wurden angestellt zur Untersuchung der Abhängigkeit des Reizschwellenwertes (Schwellenwertes der Leuchtdichte) von der scheinbaren Flächengröße des Objekts. Die Leuchtdichte kreisförmiger Flächen von 0,1′ bis 1° bzw. 14° Sehwinkel wurde sowohl für foveales als für extrafoveales Sehen bis zur Ebenmerklichkeit für das gut dunkeladaptierte Auge abgeschwächt. Um systematische Fehler möglichst zu vermeiden, wurde folgende einfache Versuchsanordnung gewählt:

Die zu beobachtenden Kreisflächen wurden mit Hilfe von Blenden von 0,38 bis 184 mm Durchmesser aus einer gleichmäßig durchleuchteten, am Kopfe einer Photometerbank von 10 m Länge angebrachten Milchglasscheibe herausgeblendet. Die Entfernung des Beobachters von dem ihm zugekehrten Ende der Photometerbank, d. h. von der Milchglasscheibe, wurde verschieden gewählt und betrug 14, 2,5 oder 0,56 m. Zur Beleuchtung der Milchglasscheibe wurden drei verschiedene Metallfadenlampen von rund 1, 4 und 25 HK Lichtstärke verwendet. Die Änderung der Leuchtdichte der Milchglasscheibe wurde jeweilig von dem anderen Beobachter durch Verschieben der Lampe längs der optischen Bank vorgenommen. Mehr als vier Einstellungen zu einem Mittelwert zusammenzufassen, erwies sich als zwecklos; durch häufige Wiederholung der Beobachtung ist eine wesentliche Verbesserung des Meßergebnisses nicht zu erreichen. Da die durch die Änderung des Abstandes der Lampe erreichbare Variation der Leuchtdichte im Verhältnis von rund 1 : 500 zur Überbrückung des Bereichs von 0,1′ bis 14° Sehwinkel nicht ausreichte, mußten mehrere an verschiedenen Tagen er-

haltene Beobachtungsreihen zu einer fortlaufenden Reihe zusammengefaßt werden, deren Homogenität indessen durch das Ineinandergreifen der Reihen gesichert ist. Die Beobachtungsergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Am Kopf jeder Spalte ist die Zahl der zusammengefaßten Beobachtungsreihen angegeben. Der eben merkliche Lichtstrom * ist auf

Tabelle 1. Schwellenwert des Lichtstromes (Relativwerte).

Sehwinkel α	Beobachter H.			Beobachter L.		
	foveal	extrafoveal		foveal	extrafoveal	
	Zahl der Beobachtungsreihen					
	2	4	8	2	4	7
0,09′	1,16	0,93	1,13	0,86	0,97	0,91
0,17	0,98	1,05	0,86	1,29	0,86	0,93
0,19	1,02	0,89	1,04	0,77	1,16	1,05
0,28	0,74	1,19	0,92	1,02	1,03	1,09
0,49	0,97	0,86	0,83	0,87	0,82	0,82
1,10	1,19	1,06	0,95	1,24	1,22	1,16
1,49	—	0,92	1,12	0,88	0,81	0,91
1,99	—	1,15	0,98	1,22	1,18	1,11
2,45	1,17	0,98	0,93	—	0,87	0,92
3,50	0,94	1,19	1,05	1,16	1,15	1,07
5,31	1,12	0,80	0,82	0,79	1,27	1,14
7,10	0,87	0,95	1,12	1,04	0,83	0,85
7,24	—	1,12	1,22	—	1,30	1,15
12,5	0,90	1,26	1,14	1,09	1,24	1,08
16,7	1,33	—	—	1,43	1,12	1,23
18,9	1,30	1,18	1,18	1,35	1,50	1,32
20,1	—	1,48	1,40	—	1,08	1,15
22,6	—	1,59	1,28	—	1,31	1,18
27,3	2,64	1,70	1,52	1,79	1,66	1,47
31,7	—	2,06	1,73	—	1,20	1,30
34,4	1,83	1,46	1,57	2,42	1,47	1,62
43,2	2,96	—	—	—	—	—
45,4	2,63	1,80	1,63	2,38	2,28	1,92
47,4	—	2,12	2,02	—	1,56	1,66
1° 1,1	—	2,41	2,30	—	2,12	1,89
5,7	—	2,72	2,92	—	2,73	2,58
26,4	—	3,06	3,40	—	2,33	2,60
55,5	—	3,59	4,78	—	3,40	3,83
2 15,6	—	5,75	4,96	—	—	—
54,4	—	4,80	6,58	—	3,60	5,42
56,7	—	5,95	7,52	—	4,61	4,75
4 10	—	9,01	10,3	—	7,52	7,01
5 6	—	12,9	10,8	—	7,60	8,10
15	—	11,5	13,4	—	9,73	10,6
6 55	—	19,0	17,7	—	13,9	12,7
56	—	16,1	18,0	—	12,3	13,4
11 7	—	38,8	41,8	—	26,1	24,0
14 14	—	64,0	59,5	—	41,3	36,5

* Gleich Schwellenwert der Reizstärke.

seine Minimalstärke, d. h. auf denjenigen Betrag als Einheit bezogen, den er im Ricco'schen Bereich des Sehwinkels hat.

Was die Genauigkeit der Messungen angeht, fanden wir bestätigt, was G. Müller* über die Auslöschung schwacher Objekte sagt: „Jeder Beobachter gewöhnt sich daran, einen bestimmten minimalen Helligkeitsgrad als Verschwindungspunkt aufzufassen, und es ist bemerkenswert, mit welcher Genauigkeit dieser Moment (natürlich bei gleichen äußeren Umständen) immer wieder erreicht wird."

Nach gehöriger Übung erreichten wir in den extrafovealen Messungen eine Genauigkeit von durchschnittlich 6 % gegenüber einer Unsicherheit der fovealen Beobachtungen von durchschnittlich 15 %. Die geringe Genauigkeit der fovealen Messungen ist vorwiegend durch die Schwierigkeit des ruhigen Fixierens verursacht. Ein an der fovealen Schwelle befindliches Objekt kann selbst von einem geübten Beobachter nur mit Mühe für die Dauer von 1 bis 2 Sekunden in der Mitte der Fovea festgehalten werden; es wird augenblicklich sichtbar, sobald die Fixation durch eine unwillkürliche, nicht zu verhindernde Bewegung** des Auges aufgehoben wird. Bemerkenswert ist, daß Löhle die eben noch sichtbare Leuchtfläche für alle Sehwinkel bis rund 7° als verwaschenen Fleck von gleichbleibendem, geringem Durchmesser wahrnimmt***; erst bei noch größeren Sehwinkeln hat er den Eindruck einer unbestimmt begrenzten, flächenhaften Verteilung des Reizes. Bei den extrafovealen Beobachtungen**** richteten beide Beobachter den Blick schätzungsweise 10 bis 20° nach rechts oben. H. ist Myop (— 2,0 D.), L. Emmetrop. H. beobachtete beidäugig mit Kneifer, L. stets linksäugig †.

Um den eben merklichen Lichtstrom auch in absolutem Maße angeben zu können, wurde die Leuchtdichte der Milchglasscheibe durch direkten Vergleich mit der Hefnerkerze mit Hilfe eines Ritchiewürfels

---

* G. Müller, Photometrie der Gestirne, Leipzig 1897, S. 153.

** Vgl. E. Marx und W. Trendelenburg, ZS. f. Psychol. u. Physiol. d. S. (2) **45**, 87, 1911.

*** Diesbezügliche sichere Beobachtungen von Hassenstein liegen nicht vor.

**** Es besteht auch die Möglichkeit, die foveale Beobachtungsweise für Sehwinkel größer als 1° fortzusetzen. Man gelangt so zu extrafovealen Schwellenwerten für die die Fovea umgebenden Teile der Netzhaut; s. u. H. Borchardt, S. 146, Anm. ***.

† Vgl. F. Löhle, ZS. f. Phys. **48**, 80, 1928. Der dort S. 84, letzte Zeile, mitgeteilte klinische Befund ist dahin zu ergänzen, daß mit den l. c. besprochenen Sehproben und bei der am gleichen Ort auseinandergesetzten Beobachtungsweise mit bloßem Auge bzw. Fernrohr im Mittel aus 8 bzw. 22 Beobachtungsreihen Sehschärfen von 1,8 bzw. 1,6 erreicht wurden [im Freien (Schießständen) an verschiedenen Tagen bei nahezu gleichen äußeren Beobachtungsbedingungen].

ermittelt. Für Sehwinkel zwischen 2′ und 10′ ergab sich der Schwellenwert des ins Auge fallenden Lichtstromes, bezogen auf eine Flächengröße der Eintrittspupille des Auges von 0,57 cm² — entprechend einem Pupillendurchmesser von 8,5 mm —, im Mittel aus 10 bzw. 12 Beobachtungen für den Beobachter H., beidäugig, foveal zu $6{,}8 \cdot 10^{-12}$ Lm, extrafoveal zu $17{,}0 \cdot 10^{-14}$ Lm, für den anderen, L., linksäugig, foveal

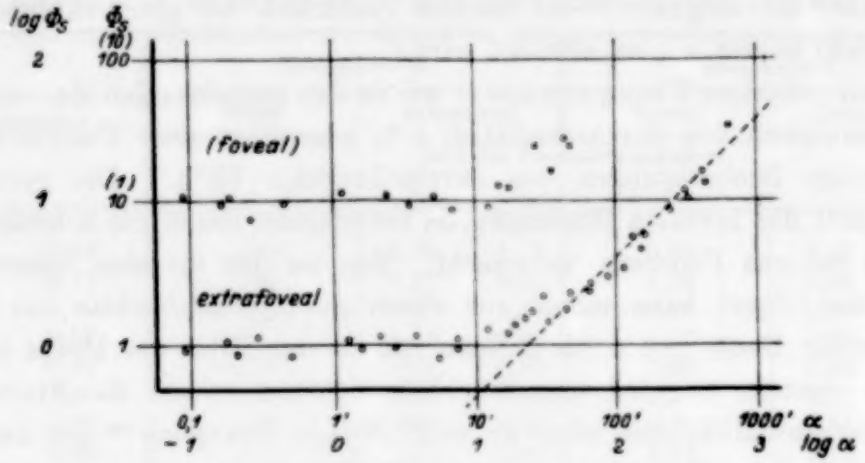


Fig. 1a. Schwellenwert des Lichtstroms Φ_s in Abhängigkeit vom Sehwinkel α. Beobachter: W. Hassenstein. (Logarithmisches Netz.)

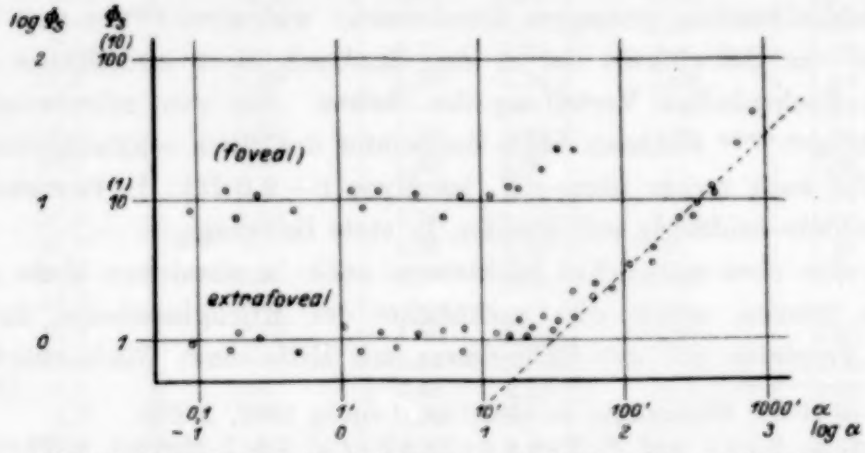


Fig. 1b. Schwellenwert des Lichtstroms Φ_s in Abhängigkeit vom Sehwinkel α. Beobachter: F. Löhle. (Logarithmisches Netz.)

zu $9{,}5 \cdot 10^{-12}$ Lm, extrafoveal zu $22{,}4 \cdot 10^{-14}$ Lm. Daraus berechnet sich das Verhältnis von fovealem zu extrafovealem Schwellenwert des Lichtstromes für H. zu rund 40, für L. zu 42, d. h. im Mittel zu vier astronomischen Größenklassen *.

In Fig. 1a und 1b sind für die Beobachter H. und L. für foveales bzw. extrafoveales Sehen je zwei bzw. je vier Beobachtungsreihen aus

* Vgl. das entsprechende Verhältnis bei A. Pertz, s. u. S. 145, Anm. ****.

Spalte 2 und 3 bzw. 5 und 6 der Tabelle 1 graphisch dargestellt. Abszisse ist der Logarithmus des Sehwinkels α, Ordinate der Logarithmus des eben merklichen Lichtstromes Φ_s. Aus dieser logarithmischen Darstellung geht die Art der Abhängigkeit des Schwellenwertes des Lichtstromes Φ_s vom Sehwinkel α klar hervor. Dieselbe ist näherungsweise die gleiche für foveales und für extrafoveales Sehen. Charakteristisch für den Verlauf der unteren extrafovealen Kurve ist, daß der Differentialquotient

$$\frac{d \log \Phi_s}{d \log \alpha} = \operatorname{tg} \varphi, \tag{1}$$

also der Tangens des Neigungswinkels φ der Kurventangente, in weiten Bereichen des $\log \alpha$ konstant bleibt und nur in kurzen Übergangsgebieten sich stetig ändert.

A. Für die kleinen Sehwinkel von 0,1′ bis etwa 10′ ist $\operatorname{tg} \varphi = 0$. Integration von (1) ergibt dann

$$\log \Phi_s = \text{const}, \quad \text{also auch} \quad \Phi_s = \text{const}. \tag{2}$$

Das ist der unter dem Namen der Ricc*ò*schen Regel bekannte Satz von der Konstanz des Schwellenwertes des Lichtstromes für kleine Sehwinkel. Sehr wichtig ist das Ergebnis, daß dieses Gesetz sich sowohl für die fovealen als für die extrafovealen Netzhautstellen als richtig erweist.

Da während einer Beobachtungsreihe die Flächengröße s der Eintrittspupille des vollkommen dunkeladaptierten Auges sich nicht ändert *, und da ferner der Einfallswinkel i zwischen der Normalen der Eintrittspupille und der Verbindungslinie Objekt–Pupillenmitte nur unbedeutenden Schwankungen unterliegt, so ist

$$s \cdot \cos i = \text{const}$$

zu setzen.

Bezeichnet f die Flächengröße des Objektes, r die konstante Entfernung des Beobachters vom Objekt, e_s die minimale Leuchtdichte, so besteht die Beziehung

$$\Phi_s = e_s \cdot s \cos i \cdot \frac{f}{r^2}, \tag{3}$$

---

* Über die Abhängigkeit der Pupillengröße von dem ins Auge fallenden Lichtstrom vgl. P. Reeves, Journ. Opt. Soc. Amer. **4**, 35, 1920; W. H. Steavenson, Journ. Brit. Astron. Ass. **26**, 302, 1916; A. Charpentier, Archives d'Ophtalm. **2**, 490, 1882, beobachtet durch ein Diopter von rund 1 mm Durchmesser. Die Größe der Eintrittspupille soll nach ihm keinen Einfluß auf die funktionelle Abhängigkeit des Schwellenwertes vom Sehwinkel im Ricc*ò*schen Bereich haben (vgl. O. Eppenstein, s. u. S. 150, Anm. * u. ***).

oder wenn man die scheinbare Flächengröße $\frac{f}{r^2}$ durch den Sehwinkel ausdrückt,

$$\Phi_s = e_s \cdot s \cos i \cdot \frac{\pi}{4} \alpha^2 \sin^2 1', \tag{4}$$

und nach Zusammenfassung aller Konstanten

$$\Phi_s = \text{const} \cdot e_s \alpha^2. \tag{5}$$

Gleichung (2) läßt sich somit auch in der Form schreiben:

$$e_s = \frac{\text{const}}{\alpha^2}. \tag{6}$$

In dieser Lesart besagt die Ricc ò sche Regel, daß der Schwellenwert der Leuchtdichte dem Quadrat des Sehwinkels umgekehrt proportional ist.

B. Im Bereich von $\alpha = 2$ bis 7^0 ist tg φ konstant gleich 1; die Integration von (1) führt zu

$$\log \Phi_s = \log \alpha + \log \text{const} \quad \text{oder} \quad \Phi_s = \text{const} \cdot \alpha, \tag{7}$$

in Worten: Der Schwellenwert des Lichtstromes ist dem Sehwinkel proportional. Diese Beziehung ist unter dem Namen des Piperschen Gesetzes bekannt.

Kombiniert man (7) mit (5), so ergibt sich

$$e_s = \frac{\text{const}}{\alpha}. \tag{8}$$

Ferner folgt aus (7) und (8)

$$(\Phi_s e_s)^{1/2} = \text{const} \quad \text{oder} \quad \frac{\log \Phi_s + \log e_s}{2} = \text{const}. \tag{9}$$

In der Form der Gleichung (9) besagt die Pipersche Regel, daß das arithmetische Mittel der Logarithmen des minimalen Lichtstromes nnd der minimalen Leuchtdichte eine Konstante ist.

C. Für Sehwinkel $> 7^0$ wächst $\log \Phi_s$ schneller an, als dem Piperschen Gesetz entspricht. Man kann annehmen, daß die eben merkliche Leuchtdichte für immer größer werdende Sehwinkel einem konstanten Wert zustrebt. Das würde den Formeln entsprechen

$$\lim_{\alpha \to \infty} e_s = \text{const}, \tag{10}$$

$$\lim_{\alpha \to \infty} \Phi_s = \text{const}\, \alpha^2. \tag{11}$$

Der konstante Grenzwert der eben merklichen Leuchtdichte ist bei Sehwinkeln von 14^0, bei denen die vorliegenden Beobachtungen aufhören, noch keineswegs erreicht.

Das allgemeine Gesetz, das die Abhängigkeit des Schwellenwertes Φ_e vom Sehwinkel α regelt, folgt durch Integration von

$$\frac{d \log \Phi_e}{d \log \alpha} = f(\alpha) \tag{12}$$

bzw.

$$\frac{d \log e_e}{d \log \alpha} = f(\alpha) - 2 \tag{13}$$

und lautet:

$$\log \Phi_e = \int f(\alpha)\, d \log \alpha \tag{14}$$

bzw.

$$\log e_e = \int [f(\alpha) - 2]\, d \log \alpha \ \ldots, \tag{15}$$

worin $f(\alpha)$ alle Werte von 0 bis 2 durchläuft; $f(\alpha)$ verweilt lange bei den Werten 0, 1 und vermutlich auch 2.

Die hier mitgeteilten Beobachtungen erlauben, die allen sonstigen Ergebnissen teilweise widersprechenden Untersuchungen von G. Gehlhoff und H. Schering* über den gleichen Gegenstand richtig zu deuten. H. Schulz** wies darauf hin, daß die von jenen Forschern bestimmten fovealen Reizschwellenwerte besser der Piperschen als der Riccòschen Regel gehorchen. Auch A. Kühl*** fand die Riccòsche Regel für Sehwinkel zwischen 2 und 10′ schlecht bestätigt. Um den Vergleich mit den Potsdamer Beobachtungen zu erleichtern, wurden die Schwellenwertbestimmungen von Gehlhoff und Schering in Fig. 2 graphisch dargestellt. Ein Blick auf die foveale Beobachtungsreihe zeigt, daß die

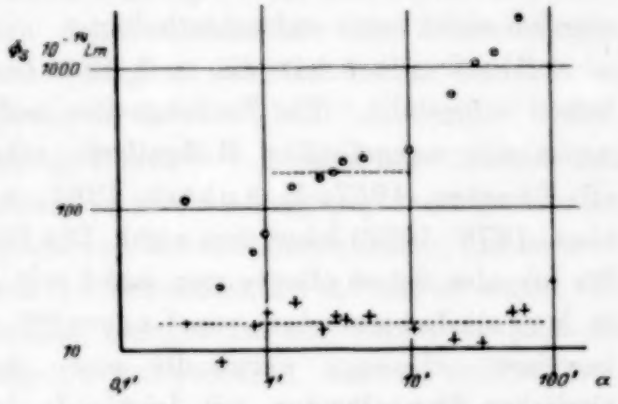


Fig. 2. Schwellenwert des Lichtstromes Φ_e **** in Abhängigkeit vom Sehwinkel α.
Beobachter: G. Gehlhoff und H. Schering.
○ foveal, + extrafoveal.
(Logarithmisches Netz.)

* G. Gehlhoff und H. Schering, ZS. f. Beleuchtungsw. **25**, 17, 1919; ZS. f. techn. Phys. **2**, 245, 1921.

** H. Schulz, Zentral-Ztg. f. Opt. u. Mech. **42**, 81, 1921; **43**, 59, 1922.

*** A. Kühl, ebenda **44**, 121, 1923.

**** Bezogen auf eine Flächengröße der Eintrittspupille des Auges von 1 cm² (entsprechend einem Pupillendurchmesser von 11,3 mm), ohne Berücksichtigung der Reflexions- und Absorptionsverluste in den benutzten Nicols. (Die Lichtverluste in den Augenmedien sind in allen hier besprochenen Fällen vernachlässigt.)

bis 10′ Sehwinkel zu erwartende Konstanz des eben merklichen Lichtstromes fehlt. Außerdem sind die fovealen Schwellenwerte im Vergleich zu den extrafovealen Beobachtungswerten wahrscheinlich mangels strenger Fixation zu niedrig ausgefallen. Das Verhältnis von fovealem zu extrafovealem Schwellenwert schwankt im Bereich von 0 bis 5′ Sehwinkel zwischen 3 und 13 und steigt entgegen aller Erwartung auf 117 bei 60′ Sehwinkel. Die Zunahme des Verhältnisses aus fovealer und extrafovealer Reizschwelle mit dem Sehwinkel läßt systematische Fehler vermuten, die in der Versuchsanordnung: Nicolsche Prismen, teilweise in Verbindung mit einem Fernglas sechsfacher Vergrößerung, zu suchen sein dürften.

Die bis 1° Sehwinkel reichende Gültigkeit der Riccòschen Regel für die extrafovealen Schwellenwerte steht gleichfalls im Widerspruch zu unseren Beobachtungen. Die Folgerungen, die G. Jaeckel* aus den Gehlhoffschen Beobachtungen in bezug auf die Lichtverteilung im Netzhautbild kleinster Objekte gezogen hat, lassen sich unter diesen Umständen wohl kaum aufrechterhalten.

Riccò selbst hat die nach ihm benannte Regel nur für foveales Sehen aufgestellt. Ein Zurückgreifen auf das ältere, dürftige und teilweise mit mangelhaften Hilfsmitteln erhaltene Beobachtungsmaterial** (R. Förster, 1857; H. Aubert, 1865; A. Riccò, 1877; A. Charpentier, 1878–1882) lohnt sich nicht. Die Gültigkeit der Riccòschen Regel für foveales Sehen pflegte man meist mit den wenigen (vier Einzelwerte) in Nagels Laboratorium von Loeser*** angestellten Beobachtungen zu beweisen. Loeser verwandte einen dem Nagelschen Adaptometer ähnlichen Dunkelkasten mit Irisblende im Strahlengang zur meßbaren Änderung der Leuchtdichte der Milchglasscheibe, aus der er mit Hilfe von Blenden Kreisscheiben von 1,5 bis 33 mm Durchmesser herausblendete. Der Abstand Beobachter–Objekt variierte zwischen 1 und 10 m.

Wenn Loeser angibt, daß „die Beobachtungsobjekte von so geringer Flächengröße und Lichtintensität im Dunkelraum nur mit größter Schwierigkeit und nach langem Umhertasten mit dem Blick auffindbar waren", so ist eher anzunehmen, daß er extrafoveal beobachtet hat. Die Verwendung von zwei roten, nahe dem Objekt befindlichen Fixierpunkten,

* G. Jaeckel, Phys. ZS. **25**, 13, 1924.

** Literaturangaben in: 1. H. von Helmholtz, Hdb. d. physiol. Optik, 3. Aufl., Bd. II, S. 283, 1911; 2. A. Tschermak, Ergebn. d. Physiol., 2. Teil, **2**, 793, 1903; 3. Graefe-Saemisch, Hdb. d. ges. Augenheilk. 1. Teil, Kap. 13: F. B. Hofmann, Physiol. Optik, S. 25, 99—100 u. 187, Berlin, Springer, 1920.

*** Loeser, Beitr. z. Augenheilk., Festschrift für Hirschberg, S. 165, 1905.

wie sie Loeser empfiehlt, gibt keine Gewähr für foveales Beobachten, da die Schwierigkeit, die Fixierpunkte in der Fovea festzuhalten, nicht minder groß ist als die entsprechende Schwierigkeit für das zu fixierende Objekt selbst.

Zur Bestätigung der Riccòschen Regel für foveales Sehen hat A. Kühl* Fernrohrbeobachtungen der Sichtbarkeitsgrenze von Fixsternen bei starken Vergrößerungen angestellt. Kühl bestimmt den Schwellenwert der Helligkeit** der Beugungsscheiben von Fixsternen, welche er durch Okulardiopter erzeugt. Für Beugungsscheiben von 5 bis 24′ Sehwinkel findet er eine konstante Sichtbarkeitsgrenze, die er für den kleinen Refraktor der Münchener Sternwarte von 13,5 cm Objektivöffnung zu $12^m,5$ astronomischen Größenklassen angibt. Ein von F. Goos*** durchgeführter Vergleich der Kühlschen Sichtbarkeitsgrenze mit von ihm selbst und von anderen Beobachtern erhaltenen Grenzwerten — im Mittel aus acht Reihen ergibt sich eine extrafoveale Sichtbarkeitsgrenze von $12^m,8$ — läßt vermuten, daß Kühl nicht streng foveal beobachtet hat. Die Kühlschen Messungen dürften daher ebenso wie die Beobachtungen Loesers als Bestätigung für die Gültigkeit des Riccòschen Gesetzes bei extrafovealem Sehen aufzufassen sein.

Streng foveal hat dagegen A. Pertz**** beobachtet. Nimmt man das diffuse Reflexionsvermögen des von ihm aus Barytpapier ausgestanzten, kreisförmigen Beobachtungsobjekts von 3,5 mm Durchmesser, das er unter einem konstanten Sehwinkel von 24′ betrachtet, zu 0,8 an, so ergibt sich der Schwellenwert des Lichtstromes, bezogen auf eine Eintrittspupille des Auges von 0,57 cm^2 Flächengröße, entsprechend einem Pupillendurchmesser von 8,5 mm foveal zu $18,3 \cdot 10^{-12}$ Lm, extrafoveal zu $25,6 \cdot 10^{-14}$ Lm, und das Verhältnis von fovealem zu extrafovealem Schwellenwert zu rund 72, entsprechend 4,6 astromomischen Größenklassen.

Die Leuchtdichte des Objekts wurde bei fovealem bzw. extrafovealem Sehen so lange geschwächt, „bis das Fixationszeichen† eben verschwand“

---

* A. Kühl, ZS. f. Biologie **60**, N. F. **42**, 481, 1913; Astron. Nachr. **190**, 321, 1912, Nr. 4555; **191**, 185, 1912, Nr. 4571; Sirius **51**, N. F. **56**, 101, 133, 163, 1918; vgl. H. Strehl, Astron. Nachr. **188**, 385, 1911, Nr. 4511; vgl. H. Geiger und K. Scheel, Hdb. d. Phys. XVIII, 219, 1927, Anm. 2.

** Helligkeit wird definiert als Logarithmus des ins Auge fallenden Lichtstromes.

*** F. Goos, Astron. Nachr. **202**, 109, 1916, Nr. 4831; vgl. H. H. Kritzinger, Sirius **49**, N. F. **44**, 13, 1916.

**** A. Pertz, Inaugural-Diss. Freiburg i. B., 1896 (aus dem Laboratorium von J. von Kries); vgl. J. von Kries, ZS. f. Psychol. u. Physiol. d. S. (2) **15**, 327, 1897.

† „Fixationszeichen“ = Beobachtungsobjekt.

(S. 32, l. c.) bzw. „in keiner Stellung des Bulbus sichtbar war“ (S. 38, l. c.). Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Differenz zwischen den oben (S. 140) mitgeteilten absoluten Schwellenwerten und den Beobachtungen von A. Pertz auf die von letzterem bewirkte völlige Auslöschung des Lichtreizes im Gegensatz zu der von uns befolgten Einstellung auf Ebenmerklichkeit (schwankende Merklichkeit infolge von „Aufmerksamkeitsschwankungen“ bei psychologischer Deutung bzw. Schwankungen um eine Gleichgewichtslage bei physiologischer Auslegung der Erscheinung) zurückzuführen ist. Die von uns geübte Beobachtungsweise steht im Einklang mit einer physiologischerseits von J. von Kries* gegebenen Definition des absoluten Reizschwellenwertes der Netzhaut als derjenigen Intensität, „welche das auf sie gelangende Licht besitzen muß, um eben noch gesehen, d. h. von der Abwesenheit des Lichtes unterschieden zu werden“.

H. Piper** untersuchte erstmalig für mehr als 20° von der Fovea entfernte Netzhautstellen die Abhängigkeit des Schwellenwertes der Leuchtdichte von der Flächengröße für einen Sehwinkelbereich von rund 3 bis 26°. Er verwandte einen Dunkelkasten mit Irisblende zur meßbaren Lichtschwächung. Für zwei Beobachter werden je zwei Beobachtungsreihen mit nur je vier Einzelwerten mitgeteilt, aus denen Piper das nach ihm benannte Gesetz herleitet.

Später hat H. Borchardt*** mit einer dem Weberschen Milchglasplattenphotometer ähnlichen Versuchsanordnung die Schwellenwerte der Leuchtdichte für direktes und stark seitliches (Abstand von der Fovea größer als 60°) Sehen im Winkelbereich von 1 bis 12° in absolutem Maß bestimmt. Die in Leuchtdichte gemachten Angaben wurden in Schwellenwerte des Lichtstromes, bezogen auf eine Flächengröße der Eintrittspupille des Auges von 0,57 cm^2 — entsprechend einem Pupillendurchmesser von 8,5 mm —, umgerechnet und in Tabelle 2 zusammengestellt. Der niedrige Quotient aus fovealem und extrafovealem Schwellenwert läßt darauf schließen, daß der Unterschied der Empfindlichkeit der näheren Umgebung der Fovea von derjenigen der Peripherie nur gering ist im Vergleich zu dem Empfindlichkeitsunterschied zwischen Mitte der Fovea und peripheren Netzhautstellen. Die von Borchardt als foveal be-

---

* J. von Kries, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol., Suppl.-Bd. 1882, S. 178.

** H. Piper, ZS. f. Psychol. u. Physiol. d. S. (2) **32**, 98, 1903; vgl. auch ebenda **31**, 161, 1903; vgl. die Bestätigung durch K. Henius, ebenda (2) **43**, 99, 1909; T. Fujita, ebenda S. 243.

*** H. Borchardt, ZS. f. Psychol. u. Physiol. d. S. (2) **48**, 176, 1914.

Tabelle 2.

Schwellenwert des Lichtstromes* in absolutem Maß.

Sehwinkel α	Beobachter H. Borchardt			Beobachter M.**			Beobachter P. Reeves
	foveal Φ_s	extrafoveal Φ_s	Verhältnis: $\frac{\Phi_s \text{foveal}}{\Phi_s \text{extrafoveal}}$	foveal Φ_s	extrafoveal Φ_s	Verhältnis: $\frac{\Phi_s \text{foveal}}{\Phi_s \text{extrafoveal}}$	extrafoveal Φ_s
	10^{-14} Lm	10^{-14} Lm		10^{-14} Lm	10^{-14} Lm		10^{-14} Lm
0° 1,14′	—	—	—	—	—	—	12,0
2,3	—	—	—	—	—	—	17,3
9,8	—	—	—	—	—	—	29,4
19,6	—	—	—	—	—	—	17,6
49,1	—	—	—	—	—	—	25,9
1 8	86,4	47,6	1,81	99,0	40,9	2,25	—
38	—	—	—	—	—	—	37,7
2 18	118	71,5	1,66	117	72,9	1,61	—
3 16	—	—	—	—	—	—	63,6
4 35	284	136	2,08	243	156	1,56	—
55	—	—	—	—	—	—	63,4
6 52	470	222	2,11	488	313	1,56	—
9 10	756	373	2,02	891	417	2,14	—
52	—	—	—	—	—	—	145
11 25	1042	548	1,91	1088	541	2,01	—
19 41	—	—	—	—	—	—	394

* Für eine Flächengröße der Eintrittspupille des Auges von 0,54 cm², entsprechend einem Pupillendurchmesser von 8,3 mm.

** Mitarbeiter von H. Borchardt.

zeichneten Schwellenwerte für die kleinen Sehwinkel von 1 und 2° scheinen auch extrafoveal zu sein, da sie, verglichen mit den entsprechenden extrafovealen Werten, viel zu gering sind (vgl. S. 140 oben). In der Größenordnung und in der Richtung der Abweichungen vom Piperschen Gesetz stimmen die Messungen von Borchardt mit unseren Beobachtungen überein (vgl. Fig. 3).

Auch die von P. Reeves† mitgeteilten Schwellenwerte in absolutem Maß für Sehwinkel von 1′ bis 19° bestätigen unsere Messungen (vgl. Tabelle 2); das Übergangsgebiet von der Riccòschen zur Piperschen Regel ist jedoch im Unterschied zu unseren Beobachtungen breiter und der Pipersche Bereich schmaler (vgl. Fig. 3). Reeves verwandte einen Dunkelkasten mit neutralgrauem Gelatinekeil zur meßbaren Lichtschwächung; bei den großen Sehwinkeln von 5 bis 19° ging er zu neutralgrauen Abschwächern („filters“) über. Außerdem zeigt Reeves, daß der Schwellenwert des Lichtstromes von der Gestalt der Objekte (Kreisflächen, Quadrate und verschieden geformte Rechtecke) unabhängig ist.

† P. Reeves, Astrophys. Journ. **46**, 167, 1917; **47**, 141, 1918.

H. Piéron* teilt zwei Beobachtungsreihen für foveales und für extrafoveales Sehen mit nur je fünf Einzelbeobachtungen für Sehwinkel von 0,3 bis 37′ mit. Die Riccòsche Regel ist bis 7′ für die Fovea gut, für die Peripherie weniger gut erfüllt. Aus der Darstellung der Beobachtungen in der Form des Produkts aus Reizschwellenwert und Sehwinkel glaubt

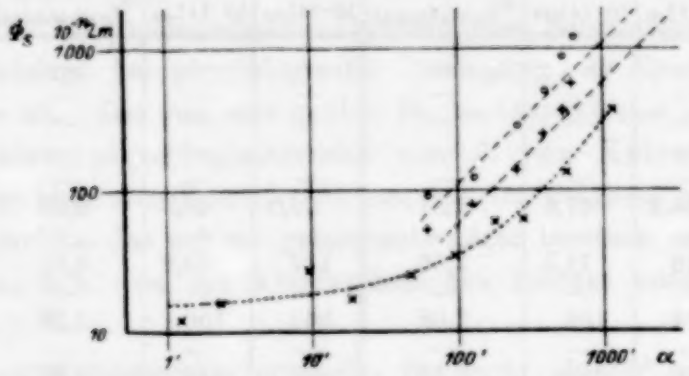


Fig. 3. Schwellenwert des Lichtstromes Φ_s in Abhängigkeit vom Sehwinkel α.
Beobachter: H. Borchardt. ○ foveal, + extrafoveal.
Beobachter: P. Reeves. × extrafoveal.
(Logarithmisches Netz.)

Piéron ein Minimum dieses Produkts bei 7′ Sehwinkel für die Fovea folgern zu können. Über die Genauigkeit der Beobachtungen werden keine Angaben gemacht.

Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der absoluten Bestimmungen des extrafovealen Schwellenwertes des Lichtstromes von elf Beobachtern. Mit Ausnahme der Beobachtungen von H. Buisson**, der eine Leuchtfarbe (Zn S, Leuchtdichte von der Größenordnung 10^{-6} HK . cm^{-1}) verwandte, beziehen sich sämtliche Angaben auf gemischtes Licht (vgl. Tabelle 3). Wenn man berücksichtigt, daß in die Messungen außer den individuellen Verschiedenheiten der Augenempfindlichkeit zahlreiche sonstige Fehlerquellen eingehen, so muß die Übereinstimmung in der Größenordnung als gut bezeichnet werden.

Eine Erklärung der Art der Abhängigkeit des Schwellenwertes der Leuchtdichte von der Flächengröße ist von verschiedenen Seiten, jedoch ohne durchschlagenden Erfolg versucht worden. Nach Plateau*** handelt es sich um einen Spezialfall einer allgemeineren, sinnesphysiologischen

* H. Piéron, Bull. de l'Obs. de Lyon **11**, 14, 1929; vgl. C. R. **183**, 753, 1072, 1920.

** H. Buisson, Astrophys. Journ. **46**, 296, 1917.

*** H. von Helmholtz, Hdb. d. physiol. Optik, 3. Aufl., Bd. II, S. 160, 1911.

Tabelle 3.

Schwellenwert des Lichtstromes in absolutem Maß.

Sehwinkel α	Durchmesser der E. P. mm	Flächengröße der E. P. cm^2	Schwellenwert des Lichtstroms (extrafoveal) Φ_s 10^{-14} Lm	Zahl der Beobachtungen	Beobachter
1—20'	8,3	0,54	19,1	4	P. Reeves[1]
1,14	8,0	0,50	13,7	3	Drei Beobachter[2]
0,7—1	8,5	0,57	8,5	3	H. Buisson[3]
24	8,5§	0,57§	25,6	—	A. Pertz[4]
0,1—12,5	8,5	0,57	17,0	10	W. Hassenstein[5]
0,1—12,5	8,5	0,57	22,4	12	F. Löhle[6]
Fixstern*	—	—	8,5	4	H. D. Curtis[7]
„	—	—	6,1	10	A. Kühl[8]
„	—	—	5,4	3	H. N. Russell[9]

[1] P. Reeves, l. c.

[2] P. Reeves, l. c.

[3] H. Buisson, l. c.

[4] A. Pertz, l. c.

[5] Beidäugig.

[6] Linksäugig.

[7] H. D. Curtis, Lick-Obs. Bull. **2**, 67, 1901, Nr. 38. (Sichtbarkeitsgrenze auf lichtlosem Grund: rund $8^m,0$ astron. Größenklassen, Mount Hamilton, 1300 m ü. d. M.).

[8] A. Kühl, Inaug.-Diss. München, 1909, S. 35 (Sichtbarkeitsgrenze durch Okulardiopter: $7^m,2$ astron. Größenklassen; Sternwarte München.)

[9] H. N. Russell, Astrophys. Journ. **45**, 60, 1917. [Das Beobachtungsobjekt wurde durch eine Blende hindurch von einem Fixstern (Sirius oder Rigel) beleuchtet. Das mitwirkende Himmelslicht der nächsten Umgebung des Fixsterns wurde nicht in Abzug gebracht.]

* Eine Hefnerkerze in 1 m Entfernung wurde gleich $-14^m,07$ astron. Größenklassen gesetzt, vgl. H. N. Russell, Astrophys. Journ. **43**, 129, 1916.

§ Geschätzte Werte.

Erscheinung, wonach die Reizung eines Nerven auf die benachbarten Fasern übergreift. Die anatomische Verbindung für diese Mitempfindung ist teils im Zentralorgan, teils im Sinnesorgan, beim Auge im dichten Netzwerk der Retina zu suchen. In bezug auf den Gesichtssinn bemerkt aber schon H. von Helmholtz*, daß in allen Fällen, wo man Mitempfindung vermutet, auch objektives Licht auf die fraglichen Netzhautstellen fällt oder fallen kann.

---

* H. von Helmholtz, l. c.; Graefe-Saemisch, Hdb. d. ges. Augenheilkunde, Kap. 12, S. 114, 3. Aufl., Leipzig 1910; A. Lehmann, Pflügers Arch. f. d. ges. Ophthalm. **36**, 581, 1885; C. J. A. Leroy, Archives d'Ophtalm. **2**, 22, 328, 441, 1882.

Hieran knüpft eine sich auf das Riccòsche Gebiet beschränkende Überlegung von O. Eppenstein* an, die sich auf die Beleuchtungsstärke im Mittelpunkt sehr kleiner, unscharfer Bilder auf der Netzhaut bezieht; diese Beleuchtungsstärke ist, wie Eppenstein beweist, Konstanz der Augenpupille vorausgesetzt, dem in das Auge fallenden Lichtstrom direkt, der konstanten Flächengröße des durch die dioptrischen Fehler des Auges bedingten, unregelmäßigen Zerstreuungskreises umgekehrt proportional. Die Unvollkommenheit der Bilderzeugung im Auge ist neben der fehlerhaften, optischen Abbildung durch die Lichtzerstreuung in der Netzhaut und in allen übrigen Teilen des Auges verursacht, worüber G. I. Pokrowski** messende Beobachtungen angestellt hat.

Später gab Eppenstein*** eine auf der Heringschen**** Theorie der „Wechselwirkung der Sehfeldstellen" fußende Erklärung des Riccòschen Gesetzes. Nach E. Hering beeinflußt der durch eine Reizung einer Netzhautstelle *A* verursachte Stoffwechsel (Stoffabbau) in der Sehsubstanz den Stoffwechsel in der nächsten Umgebung *B* der fraglichen Netzhautstelle derart, daß dort eine gegensinnige Änderung (Stoffaufbau) des vorher bestandenen Gleichgewichts herbeigeführt wird. Diese gegensinnige Änderung soll nach Eppenstein die betreffenden Netzhautstellen reizempfindlicher machen. *A* und *B* sind vertauschbar; die Unterstützung der Netzhautstellen in bezug auf das Merklichwerden der Reize ist also eine gegenseitige.

P. Lasareff† versucht eine theoretische Herleitung des Riccòschen Gesetzes, indem er die von Helmholtz†† gegebene Theorie des „Einflusses der fleckenhaften Verteilung des Eigenlichts der Netzhaut auf die Größe der Unterschiedsschwellen" auf die Reizschwellen überträgt.

Während also eine Deutung der Riccòschen Regel immerhin möglich erscheint, sieht man sich vorläufig gezwungen, die Pipersche Regel — geometrisches Mittel aus dem Schwellenwert des Lichtstromes und dem der Leuchtdichte = const — als ein in der Arbeitsweise der Retina begründetes, physiologisches Gesetz hinzunehmen. Die Beschränkung der

---

* S. Czapski und O. Eppenstein, Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente, 3. Aufl., S. 186—191, 1924.

** G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **35**, 776, 1926; Kolloid-ZS. **41**, 146, 1927.

*** H. Geiger und K. Scheel, Hdb. d. Phys. XVIII, 217, 1927, Anm. 6, die Herr Eppenstein freundlicherweise durch briefliche Mitteilung ergänzt hat.

**** E. Hering, Grundzüge der Lehre vom Lichtsinn. Berlin, Springer, 1920.

† P. Lasareff, ZS. f. Psychol. u. Physiol. d. S. (2) **48**, 171, 1914.

†† H. von Helmholtz, Wiss. Abhdl., Bd. III, S. 396, Leipzig 1895.

Konstanz des eben merklichen Lichtstromes auf Sehwinkel unter 10′ und die Stetigkeit des Überganges von der Riccòschen zur Piperschen Regel sprechen für die von Eppenstein auf Grund der Lichtverteilung in Zerstreuungskreisen gegebene physikalische Erklärung der Riccòschen Regel.

Herrn Prof. Ludendorff bin ich für die Erlaubnis, in den Laboratorien des Astrophysikalischen Observatoriums zu arbeiten, Herrn Prof. Hassenstein für die Teilnahme an den Beobachtungen und für wertvolle Ratschläge bei ihrer Bearbeitung zu Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für das mir gewährte Stipendium.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Zusatz zu der Arbeit: Eine Kompensationsmethode zur Messung schwacher Ströme*.

Von **Robert Jaeger** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 9. Februar 1929.)

Nach Fertigstellung der im Titel genannten Arbeit wurde ich auf eine Veröffentlichung von E. Rutherford und J. Chadwick aufmerksam gemacht, in der ebenfalls eine Kompensationsmethode zur Messung von Ionisierungsströmen beschrieben wird**. Auch Rutherford und Chadwick schalten dem zu messenden Ionisationsstrom den Strom eines Urannormals (Bronsonwiderstandes) entgegen, doch besteht in der Meßanordnung und im Meßverfahren ein grundlegender Unterschied. Während bei der vom Verfasser beschriebenen Methode das Stromnormal mit Hilfe einer Blende verändert wird, bis der Standardstrom ebenso groß ist wie der zu messende Strom, lassen Rutherford und Chadwick das Stromnormal konstant und verändern den Abstand ihrer Strahlungsquelle, die in ihrem Fall ein Radiumpräparat ist. Die Möglichkeit einer Veränderung des Stromnormals mit einer Irisblende wird nur zur Einstellung verschiedener Meßbereiche benutzt. In vielen Fällen ist es jedoch gar nicht möglich, den zu messenden Lichtelektronen- oder Ionisationsstrom zu ändern, wie z. B. im Falle der Röntgendosismessung. Dort ist die Röntgendosis, d. h. die Größe des Ionisationsstromes als solche fest gegeben. Dann kann eine Kompensation lediglich durch eine Veränderung des Standardstromes erreicht werden, wie es bei der vom Verfasser beschriebenen Methode der Fall ist. Die Änderung des Sättigungsstromes des Standards verläuft linear mit der Blendenstellung, so daß die Blendenstellung selbst das Maß für den Strom darstellt und eine Stromskale tragen kann.

Auf diese Weise wird die Messung so einfach, daß auch von Nichtphysikern Ionisationsströme leicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden können. Derartige Messungen, die z. B. bei der Eichung von Röntgendosismessungen in großer Zahl vorkommen, sind dann von dem im Laboratorium tätigen Hilfspersonal ausführbar.

---

* ZS. f. Phys. **32**, 627—636, 1928.

** E. Rutherford und J. Chadwick, A Balance Method for Comparison of Quantities of Radium and Some of its Applications. Proc. Phys. Soc. London **24**, 141, 1911/12.

Eine Bemerkung zum Ramaneffekt.

Von **Clemens Schaefer** in Breslau.

(Eingegangen am 4. März 1929.)

Von sämtlichen Beobachtern des Ramaneffekts ist bisher das Nichtauftreten der bei etwa 50 μ liegenden Reststrahlfrequenz von NaCl konstatiert worden. Eine analoge Feststellung kann ich bezüglich LiF und NaF machen, die soeben im hiesigen Institut untersucht worden sind: Auch hier tritt die ultrarote Eigenfrequenz im Ramanspektrum nicht auf.

Man muß demnach fragen, ob sich für dieses Nichtauftreten ein theoretischer Grund angeben läßt. Dies scheint mir in der Tat der Fall zu sein.

Der Ramaneffekt ist — mag man ihn nun quantenmechanisch oder klassisch deuten — stets an anharmonische Schwingung gebunden, bei der also im Ausdruck der potentiellen Energie noch Glieder dritter und höherer Ordnung auftreten. Das Glied dritter Ordnung ist natürlich im allgemeinen stärker als dasjenige vierter Ordnung und entspricht bekanntlich einer unsymmetrischen Schwingung. Man muß nun bedenken, daß die Reststrahlfrequenz bei NaCl (und ebenso bei den Alkalifluoriden) durch die Schwingung der beiden Ionengitter gegeneinander zustande kommt; man kann also etwa das eine Gitter als unbewegt und nur die Schwingung des anderen dagegen betrachten. Da nun bei diesen Substanzen im Raumgitter jede Ionensorte von sechs Ionen des Verbindungspartners vollkommen symmetrisch umgeben ist, so kann, wie man leicht sieht, die fragliche Schwingung zwar anharmonisch, aber nicht unsymmetrisch sein. Das heißt: im Ausdruck der potentiellen Energie wird das stärkere Glied dritter Ordnung fehlen und höchstens das schwächere vierter Ordnung auftreten. Es muß demgemäß bei NaCl und analog gebauten Verbindungen die Reststrahlfrequenz als Ramanlinie um Größenordnungen schwächer auftreten — wenn sie sich überhaupt nachweisen läßt — als diejenigen ultraroten Frequenzen, die unsym-

metrischen Schwingungen entsprechen. Eine Prüfung an dem vorliegenden, natürlich noch spärlichen Material, scheint die obige Auffassung durchaus zu bestätigen*.

Ich behalte mir vor, auf diese Frage in größerem Zusammenhang zurückzukommen.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im Februar 1929.

---

* Bei jeder als Ramanlinie auftretenden ultraroten Eigenschwingung muß demgemäß die Oktave im Ultraroten sich nachweisen lassen; bei den nicht als Ramanlinien auftretenden Frequenzen kann dagegen höchstens die Duodezime vorhanden sein.

Bemerkung über das Spektrum des in K_2CO_3-Lösung zerstreuten Lichtes.

Von **M. Leontowitsch** in Moskau.

(Eingegangen am 11. Februar 1929.)

Im Spektrum des in K_2CO_3-Lösung zerstreuten Lichtes ist ein Trabant gefunden, dem die infrarote Wellenlänge $\lambda_1 = 9{,}26$ entspricht. Seine Beziehung zu den Trabanten in Kalkspat wird diskutiert.

Im Spektrum des im Kalkspat zerstreuten Lichtes wurden Trabanten beobachtet*, denen infrarote Eigenfrequenzen entsprechen. Die entsprechenden Wellenlängen sind:

$$\lambda_1 = 9{,}13\,\mu \text{ und } \lambda_2 = 34{,}4\,\mu.$$

Meine weiteren Messungen gaben noch einen Trabanten (infrarote Wellenlänge $\lambda_3 = 64\,\mu$). Eine inzwischen von Wood** publizierte Arbeit bestätigte diese Ergebnisse. Ein kleiner Unterschied zwischen diesen Zahlen und den von Wood erklärt sich wahrscheinlich durch den Unterschied in der Größe der Dispersion der benutzten Spektrographen.

Untersuchungen von Cl. Schaefer und seinen Mitarbeitern im infraroten Gebiet*** zeigten, daß ein Teil der infraroten Eigenfrequenzen von Carbonaten (alle im kurzwelligen Gebiete liegend) den inneren Schwingungen der Gruppe CO_3 zugeschrieben werden muß. Deshalb scheint es von Interesse zu sein, die erwähnten Ergebnisse der Untersuchungen des Streuspektrums des Kalkspatkristalls ($CaCO_3$) mit derjenigen einer das CO_3-Ion enthaltenden Lösung zusammenzustellen.

Ich habe die Lösung von K_2CO_3 in Wasser wegen der leichten Löslichkeit des Stoffes untersucht. Die gesättigte Lösung (50 %) wurde durch mehrfaches Filtrieren durch ein Schottsches dichtes Glasfilter

---

* G. Landsberg und L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **50**, 777, 1928.

** R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 729, 1928. Er gibt die Werte: 9,18, 35,7, 62, 65,9, 68 μ und außerdem einen schwachen Trabanten mit der Wellenlänge 14 μ an.

*** Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916; ZS. f. Phys. **7**, 297, 309, 313, 1921; weiter Cl. Schaefer, F. Matossi und F. Dane, ebenda **45**, 493, 1927; F. Matossi und F. Dane, ebenda **45**, 501, 1927; F. Matossi, ebenda **48**, 616, 1928.

(< 7) gereinigt und in einem Quarzglasgefäß in die Anordnung gebracht, welche in der zitierten Arbeit von Landsberg und Mandelstam beschrieben ist. Die Beobachtungen des zerstreuten Lichtes wurden senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl ausgeführt. Expositionszeit 90 Stunden. Ein deutlicher Trabant wurde nur bei den Linien 3126 und 3132 Å beobachtet. Kurzwelligere Linien sind nicht genügend intensiv, teilweise infolge einer merklichen Absorption in der K_2CO_3-Lösung, und im Gebiete der langwelligeren Linien macht eine beträchtliche Phosphoreszenz die Beobachtung der Trabanten unmöglich. Die infrarote Wellenlänge, welche diesem Trabant entspricht, ist (Mittelwert aus Messungen auf zwei Platten):

$$\lambda = 9{,}26\,\mu,$$

welche mit einer in Kalkspat beobachteten ($9{,}13\,\mu$) fast zusammenfällt.

Es scheint also kein Zweifel zu sein, daß man diesen Trabanten den inneren Schwingungen der CO_3-Gruppe zuschreiben muß. Das steht im Einklang mit der Identifizierung der diesem Trabanten entsprechenden Eigenschwingung mit der inaktiven Eigenschwingung der CO_3-Gruppe, welche aus Kornfelds Theorie* folgt, und was schon A. Carrelli, P. Pringsheim und B. Rosen vermuteten, die die wässerigen Lösungen mit anderen Ionen studiert haben**.

Es sei auf den allerdings geringen Unterschied zwischen den Wellenlängen λ_1 für CO_3 in der Lösung und im Kristallgitter hingewiesen. Übrigens muß man beachten, daß die Differenz nur wenig die Meßgenauigkeit überschreitet***.

In der Lösung ist die Intensität der Trabanten bedeutend schwächer als im Kristall, im Einklang damit, daß im ersten Falle die Anzahl der CO_3-Gruppen pro Volumeneinheit 5 fach geringer ist.

Außer der angegebenen [und einer schwachen diffusen Bande, welche zweifellos von der Streuung durch Wasser herrührt ($\lambda \sim 3\,\mu$)] ist es nicht gelungen, noch andere Trabanten in der K_2CO_3-Lösung zu finden, obwohl man wenigstens Spuren eines Trabanten, dem $\lambda_2 = 34{,}4\,\mu$ entspricht, erwarten könnte, falls dieser ebenfalls durch innere Schwingungen der CO_3-Gruppe verursacht wäre. Daher ist es höchst wahrscheinlich, daß

---

* H. Kornfeld, ZS. f. Phys. **26**, 205, 1924.

** A. Carrelli, P. Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **51**, 515, 1928.

*** Die Bestimmungen von λ_1 im Kalkspat sind mit ziemlich großer Genauigkeit durchgeführt, so daß $\lambda_1 = 9{,}13 \pm 0{,}02\,\mu$ gesetzt werden kann. Die Messungen an K_2CO_3 sind bedeutend weniger genau, denn sie sind, wie erwähnt, aus der Zerstreuung nur eines Linienpaars erhalten.

jene Schwingungen, die den Trabanten mit $\lambda_2 = 34{,}4\,\mu$ und $\lambda_3 = 64\,\mu$ entsprechen, Gitterschwingungen sind. Diese Folgerung ist in vollkommener Übereinstimmung mit Ergebnissen der theoretischen Betrachtungen von Brester* (und auch von Kornfeld).

Herrn Prof. L. Mandelstam, unter dessen Leitung unser Laboratorium steht, drücke ich meinen herzlichen Dank aus.

Moskau, Institut der Theor. Physik der 1. Staatsuniversität.

---

* C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen; Diss. Göttingen, 126 S.; Auszug: ZS. f. Phys. **24**, 324, 1924.

Erwiderung auf die Bemerkung* von D. A. Jackson zu John B. Taylors Arbeit: „Das magnetische Moment des Lithiumatoms“**.

Von **O. Stern** in Hamburg.

(Eingegangen am 11. Februar 1929.)

Herr D. A. Jackson findet die Aussage von Taylor, daß „ein vorhandenes magnetisches Kernmoment des Lithiumatoms kleiner als ein Drittel eines Bohrschen Magnetons sein müsse“, nicht ganz verständlich.

Das rührt daher, daß Jackson annimmt, daß ein magnetisches Moment des Kernes unbedingt von der Größenordnung eines Bohrschen Kernmagnetons, d. h. $^1/_{2000}$ eines gewöhnlichen Bohrschen Magnetons sein müßte. Wenn man aber die von Schüler gefundene Feinstruktur des Lithiums durch ein magnetisches Moment des Kernes erklären will, so würde dazu nach Heisenberg ein Kernmagneton bei weitem nicht ausreichen, sondern man müßte dann dem Kern ein Moment von der Größenordnung eines gewöhnlichen Bohrschen Magnetons zuschreiben. Deshalb hat Taylor untersucht, ob ein so großes Moment da ist.

Er hat in der Einleitung seines Artikels kurz auf diesen Sachverhalt und Heisenbergs Arbeit hingewiesen. Ich finde es nicht ganz verständlich, wie ein Mißverständnis bei aufmerksamer Lektüre der Taylorschen Arbeit entstehen konnte.

---

* ZS. f. Phys. **53**, 458, 1929.

** Ebenda **52**, 846, 1928. Da Herr Taylor wieder in Amerika ist, übernehme ich es, das hier vorliegende Mißverständnis aufzuklären.

Berichtigung zur Arbeit: „Über die absoluten Geschwindigkeiten der H_2O-Moleküle, welche bei der Dehydratation von Kristallhydraten herausfliegen. II.“*

Von **A. S. Predwoditelew** in Moskau.

(Eingegangen am 11. Januar 1929.)

Die Auseinandersetzung der Resultate meiner Arbeit enthält einige Ungenauigkeiten, welche zu Mißverständnissen führen könnten, und worauf ich hier hinweisen möchte.

Es wurde von mir nicht ausdrücklich genug der Gedanke betont, auf welchem sich die Berechnung des Integralimpulses auf den Drehwaageflügel (des Druckes) gründet.

Da die direkte Lösung der Aufgabe zu großen mathematischen Schwierigkeiten führt, habe ich, was in der erwähnten Arbeit nur aus den Formeln abgelesen werden kann, angenommen, daß die Wassermoleküle des Kristallhydratwassers so daraus herausfliegen, als ob auf sie keine Kräfte wirkten. Jedoch habe ich die Wirkung dieser Kräfte in der Weise in Rechnung gezogen, daß ich annahm, daß der Waageflügel nicht den gesamten Integralimpuls erleidet, welcher durch den Ausdruck

$$\int_0^\infty mc\cos\Theta\, dN,$$

hier ist

$$dN = N\left(\frac{km}{\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-km c^2} \cdot c^2 \cos\Theta \sin\Theta\, d\varphi\, d\Theta\, dc\, ds,$$

gegeben wird, sondern nur einen Teil desselben; die untere Grenze dieses Integrals ist nämlich nicht gleich Null, sondern gleich einem gewissen Werte C_0 gesetzt, welcher, wie die nachfolgende Berechnung zeigt, als Maß der Kräfte erscheint, die auf die Moleküle des Kristallhydratwassers wirken.

Außerdem muß die Größe des Impulses noch deswegen vermindert werden, weil nicht alle Moleküle, die eine passende Geschwindigkeit haben, bei der Berechnung des Impulses als nützlich zu betrachten sind. Wie nicht schwierig ist einzusehen, ist nur eine Richtung von den sechs möglichen, in welchen das Wassermolekül das Kristallhydrat verlassen

---

* ZS. f. Phys. **51**, 136, 1928.

und die hypothetische Oberflächenschicht bilden kann, bei der Berechnung des Integralimpulses zu berücksichtigen. Folglich darf nur $^1/_6$ aller herausgeflogenen Moleküle in Betracht gezogen werden.

Dieser Gedanke ist von mir bei den Ausführungen außer acht gelassen worden, infolgedessen tritt der Faktor $^1/_6$ in allen Formeln außer den letzten auf, mit deren Hilfe die Beobachtungsresultate abgeleitet wurden. In dieser Formel ist der erwähnte Faktor in der Konstante B enthalten, welche man $6B = 0{,}65$ statt $B = 0{,}65$ lesen muß.

Gegenwärtig werden von mir die Versuche mit einer umgebauten Apparatur mit Oxalsäure und Hyposulfit wiederholt. Die neue Drehwaage und die Mikrowaage ergaben folgende Resultate:

$$\begin{matrix} \mathrm{COOH} \\ \mathrm{COOH} \end{matrix} + 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 6{,}3 \text{ kcal.},$$

$$\mathrm{Na_2S_2O_3} + 5\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 14{,}5 \text{ kcal.}$$

Die Streuabsorption der Elektronenstrahlen.

Von **W. Bothe** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1929.)

Nimmt man als alleinige Ursache der Teilchenabnahme die Vielfachstreuung der Elektronenstrahlen an, so ergibt sich die Richtungsverteilung im Normalfall in Übereinstimmung mit der Erfahrung; ferner stimmt der so berechnete Absorptionskoeffizient in Aluminium für verschiedene Geschwindigkeiten befriedigend mit den gemessenen Werten überein. Die Materialabhängigkeit der Massenabsorption kommt zu stark heraus; dies kann qualitativ darauf zurückgeführt werden, daß die Zerstreuung der streifend zur absorbierenden Schicht verlaufenden Elektronen durch den theoretischen Ansatz nicht vollständig beschrieben wird.

Einleitung. Läßt man Elektronenstrahlen auf parallele Materieschichten fallen, so ändert sich im allgemeinen die Zahl der durchgehenden Teilchen in verwickelter Weise mit der Schichtdicke. Wenn jedoch die Schichtdicke einen bestimmten Betrag erreicht hat, erfolgt die Abnahme der Teilchenzahl nach einem einfachen Exponentialgesetz; als Maß für die Stärke des Abfalls dient dann der (praktische) „Absorptionskoeffizient" in der exakten Definition von Lenard*.

Als Elementareffekte, welche die Abnahme der Teilchenzahl hervorrufen könnten, kommen in Frage:

1. Plötzliche Abbremsung der Elektronen durch einen Atomzusammenstoß („echte Absorption" nach Lenard).
2. Plötzliche Ablenkung des Elektrons durch einen Atomzusammenstoß (Einzelstreuung, „unechte Absorption" nach Lenard).
3. Allmähliche Geschwindigkeitsabnahme.
4. Allmähliche Ablenkung (Vielfachstreuung).

Bisher ist noch kein eingehenderer Versuch unternommen worden, diese Faktoren nach ihrer Bedeutung für die in Frage stehenden Vorgänge theoretisch gegeneinander abzuwägen, ihr Wechselspiel zu durchblicken und so eine genaue Theorie der Teilchenabnahme aufzustellen. In der Tat ist dieses Problem außerordentlich verwickelt. Das Folgende stellt einen Beitrag dazu dar.

Die ersten beiden der erwähnten Elementarvorgänge sind, wie man heute wohl als sicher annehmen kann, für einigermaßen schnelle Elektronen von so großer Seltenheit, daß sie nicht den Ausschlag geben können**.

* Vgl. P. Lenard und A. Becker, Handb. d. Experimentalphys., Bd. 14, 1927.
** Vgl. Handb. d. Phys., Bd. XXIV, Kap. 1.

Hier soll im wesentlichen der vierte Vorgang näher untersucht werden. Es wird sich zeigen, daß man schon durch alleinige Betrachtung der allmählichen Zerstreuung der Elektronenstrahlen zu einer überraschend weitgehenden Darstellung der beobachteten Erscheinungen gelangt.

1. Die Differentialgleichung der Zerstreuung. Wir nehmen fürs erste an, die einzige Veränderung, welche Elektronenstrahlen gegebener Geschwindigkeit beim Durchgang durch Materie erfahren, bestehe in einer allmählichen Richtungsänderung der einzelnen Teilchen; „allmählich" soll heißen, daß für genügend kleine Wegstrecken eines Elektrons, insbesondere für den Durchgang durch ein einzelnes Atom, der Ablenkungswinkel als klein betrachtet werden kann. Das Zerstreuungsgesetz, welches wir im übrigen nicht genau zu kennen brauchen, formulieren wir folgendermaßen: Das Atom habe einen „zerstreuenden Querschnitt q"; wird dieser von einem Elektron getroffen, so besteht die Wahrscheinlichkeit $p(\vartheta)\,d\Omega$, daß das Elektron in das Raumwinkelelement $d\Omega$ hineingestreut wird, dessen Achse den kleinen Winkel ϑ mit der ursprünglichen Richtung bildet. Es gilt also

$$\int p(\vartheta)\,d\Omega = 1. \qquad (1)$$

Wir betrachten nun ein Elektronenbündel von einheitlicher Geschwindigkeit, aber beliebiger Richtungsverteilung. Dieses möge allmählich wachsende Parallelschichten des betrachteten Materials durchsetzen; für jede Schichtdicke s denken wir uns die Zahl und die Richtungsverteilung der durchgehenden Elektronen gemessen. Die Richtung sei beschrieben durch den Winkel $\Theta\,(<\pi/2)$ gegen die Schichtnormale und das Azimut φ um diese. Es sei $f(\Theta, \varphi, s)\cos\Theta\,d\Omega\,d\sigma$ die Zahl der Teilchen, welche pro Sekunde durch das Flächenelement $d\sigma$ der Schicht s innerhalb eines durch Θ, φ bestimmten Raumwinkelelements $d\Omega$ austreten. f bedeutet also die „Strahlungsintensität" in dem gewöhnlichen Sinne (pro Einheit des Querschnitts eines Elementarbündels); sie soll für eine gegebene Richtung und Dicke über die ganze Fläche der Schicht konstant sein, weshalb wir uns im folgenden stets auf die Einheit der Fläche beziehen und $d\sigma$ fortlassen können.

Es möge nun die Schichtdicke s um einen Betrag δ vergrößert werden, welcher so klein ist, daß jedes Elektron innerhalb der Zusatzschicht praktisch nicht mehr als einen zerstreuenden Querschnitt durchsetzt. $N\delta$ sei die Zahl der Atome pro Quadratzentimeter der Zusatzschicht. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein unter dem Winkel Θ' verlaufendes Teilchen einen zerstreuenden Querschnitt trifft, also über-

haupt abgelenkt wird, gleich $qN\delta / \cos\Theta'$, und die Wahrscheinlichkeit, daß eine Ablenkung um den Winkel ϑ nach $d\Omega$ erfolgt,

$$P(\vartheta, \Theta')\, d\Omega = q N \frac{\delta}{\cos\Theta'} p(\vartheta)\, d\Omega.$$

Wir fragen nun nach der Änderung der Teilchenzahl in $d\Omega$, welche die Zusatzschicht hervorruft. Ist $d\Omega$ genügend klein, so werden praktisch alle Teilchen, welche überhaupt eine Ablenkung erfahren, aus $d\Omega$ hinausgestreut. Daher ist die Zahl der in $d\Omega$ verbleibenden Teilchen

$$f(\Theta, \varphi, s) \cos\Theta \left(1 - q N \frac{\delta}{\cos\Theta}\right) d\Omega.$$

Andererseits werden Teilchen aus jedem benachbarten Kegel $d\Omega'(\Theta', \varphi')$ in $d\Omega$ hineingestreut; die Zahl dieser Teilchen ist

$$f(\Theta' \varphi', s) \cos\Theta' d\Omega' \,.\, P(\vartheta, \Theta')\, d\Omega = f(\Theta', \varphi', s)\, d\Omega' \,.\, qN\delta\, p(\vartheta)\, d\Omega.$$

ϑ bezeichnet jetzt den Winkel zwischen $d\Omega$ und $d\Omega'$. Somit folgt

$$f(\Theta, \varphi, s + \delta) \cos\Theta\, d\Omega$$
$$= qN\delta\, d\Omega \left\{ \int f(\Theta', \varphi', s)\, p(\vartheta)\, d\Omega' - f(\Theta, \varphi, s) \right\} + f(\Theta, \varphi, s) \cos\Theta\, d\Omega$$

oder

$$\cos\Theta \cdot \frac{\partial f}{\partial s}(\Theta, \varphi, s) = qN \left\{ \int f(\Theta', \varphi', s)\, p(\vartheta)\, d\Omega' - f(\Theta, \varphi, s) \right\}. \quad (2)$$

Da nun die Winkel ϑ klein sein sollen, können wir auf der Einheitskugel die Umgebung des Punktes (Θ, φ) als eben betrachten und kartesische Koordinaten ξ, η mit diesem Punkt als Anfangspunkt einführen, so daß

$$\vartheta^2 = \xi^2 + \eta^2; \quad d\Omega' = d\xi\, d\eta.$$

Dann ist

$$f(\Theta', \varphi', s) = \left\{ f + \xi \frac{\partial f}{\partial \xi} + \eta \frac{\partial f}{\partial \eta} + \frac{1}{2} \xi^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} + \xi\eta \frac{\partial^2 f}{\partial \xi\, d\eta} + \frac{1}{2} \eta^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} + \cdots \right\} (\Theta, \varphi, s).$$

Führt man dies in (2) ein, so ist wegen der Zentralsymmetrie von p sofort ersichtlich, daß bei der Integration alle Glieder der Entwicklung fortfallen, welche eine ungerade Potenz von ξ oder η enthalten. Ebenfalls aus Symmetriegründen ist

$$\int \xi^2 p\, d\Omega' = \int \eta^2 p\, d\Omega' = \tfrac{1}{2} \int \vartheta^2 p\, d\Omega'.$$

Daher wird das Integral in (2) mit Benutzung von (1)

$$f(\Theta, \varphi, s) + \tfrac{1}{4} \Delta f(\Theta, \varphi, s) \int \vartheta^2 p\, d\Omega' + \cdots,$$

wo $$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} = \frac{1}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\frac{\partial}{\partial\Theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\Theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \quad (3)$$

der Laplacesche Operator auf der Einheitskugel ist. Die höheren Entwicklungsglieder können wegen der Kleinheit der in Betracht kommenden Werte von ϑ unterdrückt werden. Wir setzen noch zur Abkürzung

$$\tfrac{1}{2} q N \int \vartheta^2 p \, d\Omega' = \tfrac{1}{2} q N \int \vartheta^2 p \, d\Omega = \lambda, \quad (4)$$

d. i. eine Größe, welche nur noch vom Material und von der Geschwindigkeit der Strahlen abhängt. Dann wird (2)

$$\Delta f - \frac{2}{\lambda}\cos\Theta\frac{\partial f}{\partial s} = 0. \quad (5)$$

Dies ist die gesuchte partielle Differentialgleichung für die Zerstreuung von Korpuskularstrahlen. Sie ist vom Typus der Wärmeleitungs- oder Diffusionsgleichung und unterscheidet sich von dieser nur durch den Faktor $\cos\Theta$ im zweiten Gliede, welcher hier dadurch hineinkommt, daß die schief verlaufenden Elektronen stärker zerstreut werden als die senkrecht verlaufenden*. In der Tat erhält man aus (5) die gewöhnliche Diffusionsgleichung in dem speziellen Falle, daß das Strahlenbündel geringe Divergenz hat $\left(\Theta < \frac{\pi}{2}\right)$. Ist außerdem noch die Richtungsverteilung symmetrisch um die Schichtnormale, so wird mit (3)

$$\frac{\partial^2 f}{\partial\Theta^2} + \frac{1}{\Theta}\frac{\partial f}{\partial\Theta} - \frac{2}{\lambda}\frac{\partial f}{\partial s} = 0.$$

Ein partikuläres Integral dieser Gleichung ist

$$f = \frac{1}{2\pi\lambda s} e^{-\frac{\Theta^2}{2\lambda s}}. \quad (6)$$

Dies ist das bekannte Gesetz der „Vielfachstreuung über kleine Winkel". Aus ihm entnehmen wir bequem die Bedeutung der Konstanten λ: sie stellt das „mittlere Ablenkungsquadrat pro Zentimeter Schichtdicke" oder kurz den „Zerstreuungskoeffizienten" dar. Dasselbe folgt natürlich schon aus (4).

Integriert man (5) über einen abgeschlossenen Bereich Ω der Einheitskugel, so folgt mit Hilfe des Gaußschen Integralsatzes

$$\frac{\partial}{\partial s}\int_\Omega f\cos\Theta\, d\Omega = -\frac{\lambda}{2}\oint\frac{\partial f}{\partial \nu}\, d\alpha, \quad (7)$$

* Die Diffusion und Brownsche Bewegung auf der Kugelfläche ist sehr ausführlich von F. Perrin behandelt worden (Thèses Paris 1928).

wo $d\alpha$ das Element der Begrenzungslinie von Ω ist und $\frac{\partial}{\partial \nu}$ den Gradienten in Richtung der inneren Normale der Begrenzung bedeutet. Diese Gleichung stellt den Erhaltungssatz für die Teilchenzahl dar, denn links steht die Änderung der in Ω enthaltenen Teilchenzahl mit der Schichtdicke; sie ist somit allein durch den Gradienten von f an der Begrenzung gegeben, wie es auch zu erwarten ist.

Strenge Lösungen der Gleichung (5) gewinnen wir durch den klassischen Ansatz

$$f = g(\Theta, \varphi) \cdot h(s).$$

Es folgt

$$h(s) = e^{-\alpha s},$$

$$\Delta g + k \cos\Theta \cdot g = 0 \tag{8}$$

mit der Abkürzung

$$\frac{2\alpha}{\lambda} = k. \tag{9}$$

α ist eine einstweilen ganz willkürliche Konstante, der „Absorptionskoeffizient". Im folgenden beschränken wir uns der Einfachheit halber auf den symmetrischen Fall (g unabhängig von φ). Dann erhalten wir aus (8) und (3) schließlich die gewöhnliche Differentialgleichung 2. Ordnung vom Sturm-Liouvilleschen Typus*:

$$\frac{d^2 g}{d\Theta^2} + \cot\Theta \frac{dg}{d\Theta} + k \cos\Theta \cdot g = 0. \tag{10}$$

2. Randbedingungen, Eigenwerte und Eigenfunktionen des Problems. Der Differentialgleichung (10) müssen Vorschriften über das Verhalten der gesuchten Funktion an den Grenzen des Θ-Bereiches beigegeben werden. Für $\Theta = 0$ ist offenbar zu verlangen

$$\frac{dg}{d\Theta}(0) = 0, \tag{11}$$

weil eine „Spitze" in der Richtungsverteilung nicht stationär sein kann. Für $\Theta = \frac{\pi}{2}$ bietet sich als einfachste Randbedingung dar

$$g\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0, \tag{12}$$

denn für $\Theta > \frac{\pi}{2}$ soll g verschwinden, und die allgemeinen Lösungen von (10) verhalten sich bei $\pi/2$ durchaus stetig. Aus (12) können wir

* Vgl. Courant-Hilbert, Methoden der Mathematischen Physik I, Berlin 1924, S. 257.

sogleich eine allgemeine Folgerung ableiten. Da nämlich die Funktion g wesentlich positiv ist, muß $\frac{dg}{d\Theta}\left(\frac{\pi}{2}\right) \gtrless 0$ sein. Daher folgt aus dem Erhaltungssatz (7), wenn man ihn auf das ganze Grundgebiet $\left(\Theta < \frac{\pi}{2}\right)$ anwendet, daß die gesamte Teilchenzahl mit wachsender Schichtdicke nur abnehmen kann; diese Abnahme erfolgt dadurch, daß Teilchen über $\pi/2$ hinaus, also nach rückwärts gestreut werden.

Die Randbedingungen (11) und (12) lassen sich nur für bestimmte diskrete Werte $k_1\, k_2 \ldots$ des Parameters k in (10) gleichzeitig befriedigen; dies sind die „Eigenwerte" des Problems. Zu jedem Eigenwert gehört ein bestimmter Wert des Absorptionskoeffizienten $(\alpha_1\, \alpha_2 \ldots)$ und eine bestimmte „Eigenfunktion" $(g_1\, g_2 \ldots)$ als Lösung der Gleichung. Die allgemeine Lösung unseres Problems lautet dann

$$f = c_1 g_1(\Theta)\, e^{-\alpha_1 s} + c_2 g_2(\Theta)\, e^{-\alpha_2 s} + \cdots \qquad (13)$$

Die Koeffizienten $c_1\, c_2 \ldots$ sind durch die anfängliche Richtungsverteilung f_0 (für $s = 0$) festgelegt:

$$f_0 = c_1 g_1 + c_2 g_2 + \cdots$$

Einen ersten Überblick über den Charakter der Lösung können wir uns wieder dadurch verschaffen, daß wir uns in dem letzten Gliede von (10) den Faktor $\cos\Theta$ fortdenken. Dann haben wir die bekannte Differentialgleichung für die Legrendreschen Kugelfunktionen, und zwar sind es die ungeraden Kugelfunktionen, welche unseren Randbedingungen genügen; die zugehörigen Eigenwerte wären also 1.2; 3.4; 5.6; ... Da in unserem ganzen Bereich $\Theta < \cos\Theta < +1$ ist, werden sich die Eigenwerte unseres Problems ähnlich gruppieren, und zwar werden sie größer sein als die entsprechenden der Kugelfunktionsgleichung. Auch die gesuchten Eigenfunktionen werden sich ihrem Charakter nach von den Kugelfunktionen nicht sehr unterscheiden. Bei großen Schichtdicken wird wegen (9) von der Entwicklung (13) nur das erste Glied übrigbleiben, die Richtungsverteilung ist dann stationär, der Abfall der Teilchenzahl erfolgt rein exponentiell. Der Koeffizient c_1 dieses Gliedes muß unter allen Umständen von Null verschieden sein, denn die Funktion f muß ihrem Wesen nach positiv sein, und die erste Eigenfunktion ($\cos\Theta$ für die Kugelfunktionsgleichung) ist die einzige, welche in dem ganzen Bereich positiv ist, alle anderen haben oszillierenden Charakter *.

* Courant-Hilbert, S. 364.

3. Erstes Lösungsverfahren. Die Gleichung (10) läßt sich schreiben:

$$\sin\Theta \cdot g'' + \cos\Theta \cdot g' + \frac{k}{2}\sin 2\Theta \cdot g = 0.$$

Geht man mit dem Ansatz ein

$$g = 1 + a_2\vartheta^2 + a_4\vartheta^4 + \cdots, \tag{14}$$

welcher der Bedingung (11) genügt, und entwickelt die Koeffizienten der Gleichung ebenfalls nach Potenzen von Θ, so ergeben sich durch Koeffizientenvergleichung Rekursionsformeln von folgender Form:

$$\left.\begin{aligned} n^2 a_n + \left(\frac{2^0}{1!}k - \frac{n(n-2)}{3!}\right)a_{n-2} \\ - \left(\frac{2^2}{3!}k - \frac{n(n-4)}{5!}\right)a_{n-4} \\ + \left(\frac{2^4}{5!}k - \frac{n(n-6)}{7!}\right)a_{n-6} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \pm \frac{2^{n-2}}{(n-1)!}k = 0. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Für größere k und Θ konvergiert die Reihe (14) schlecht, sie ist also für das Aufsuchen der Eigenwerte wenig geeignet; dagegen kann sie, wenn die Eigenwerte bekannt sind, zur Berechnung der Eigenfunktionen in der Nähe von $\Theta = 0$ benutzt werden.

4. Zweites Lösungsverfahren. Setzt man

$$\cos\Theta = x,$$

so wird aus (10):

$$\frac{d}{dx}\left[(1-x^2)\frac{dg}{dx}\right] + kxg = (1-x^2)\frac{d^2g}{dx^2} - 2x\frac{dg}{dx} + kxg = 0. \tag{16}$$

Wir machen den Ansatz

$$g = b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3 + \cdots, \tag{17}$$

welcher bereits der Randbedingung (12) genügt. Setzt man zur Abkürzung

$$n b_n = \beta_n,$$

so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \beta_2 = 0,\quad \beta_3 = \beta_1,\quad \beta_4 = \beta_2 - \frac{k}{1\cdot 3}\beta_1, \cdots \\ \beta_n = \beta_{n-2} - \frac{k}{(n-1)(n-3)}\beta_{n-3}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die Randbedingung (11) verlangt

$$\left(\frac{dg}{dx}\sin\Theta\right)_{x=0} = 0,$$

d. h. es muß

$$\left(\frac{dg}{dx}\right)_{x=1} = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \cdots$$

einen endlichen Wert haben. Aus (18) ist sofort ersichtlich, daß dies höchstens für bestimmte Werte von k der Fall sein kann. Die β haben nämlich alternierendes Vorzeichen, und die geraden wie die ungeraden β streben für sich mit wachsendem Stellenzeiger einer endlichen Grenze zu, die wir mit g_∞ bzw. u_∞ bezeichnen wollen. Die Randbedingung lautet daher

$$B_\infty \equiv g_\infty + u_\infty = 0.$$

Dies ist die Bestimmungsgleichung für die Eigenwerte $k_1 k_2 \ldots$.

Um über die willkürliche multiplikative Konstante zu verfügen, sei $\beta_1 = 1$ gesetzt. Die Berechnung von B_∞ als Funktion von k wird erleichtert, wenn man sich einer asymptotischen stetigen Darstellung der β für große Stellenzeiger n bedient. Sind $g(n)$ (<0) und $u(n)$ (>0) die geraden bzw. ungeraden β für große n, so läßt sich die Rekursionsformel (18) schreiben:

$$2\frac{dg}{dn}(n) + \frac{k}{n(n-2)}u(n-2) = 0,$$

$$2\frac{du}{dn}(n) + \frac{k}{n(n-2)}g(n-2) = 0.$$

Durch Addition folgt, wenn $g + u = B$ gesetzt wird:

$$2\frac{dB}{dn}(n) + \frac{k}{n(n-2)}B(n-2) = 2\left(1 - \frac{k}{n(n-2)}\right)\frac{dB}{dn} + \frac{k}{n(n-2)}B = 0.$$

Integration ergibt

$$B = B_\infty \left(\frac{n-1+\sqrt{k+1}}{n-1-\sqrt{k+1}}\right)^{\frac{k}{\sqrt{k+1}}}$$

oder für ganz große n

$$B = B_\infty\left(1 + \frac{k}{2n}\right).$$

Diese Beziehungen können dazu dienen, B_∞ zu berechnen, nachdem man aus (18) die β bis zu genügend hohen Stellenzeigern ausgerechnet hat. Das Ergebnis solcher ziemlich kurzen Rechnungen ist in Tabelle 1

Tabelle 1.

k	0	1	2	3	4	9	15	18	20
B	1,00	0,55	0,19	— 0,10	— 0,31	— 0,67	— 0,30	— 0,05	0,11

Tabelle 2.

	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	80^0	90^0
g_1	1,00	0,98	0,93	0,83	0,71	0,58	0,44	0,30	0,15	0,00
g_2	1,00	0,87	0,50	0,10	- 0,26	- 0,44	- 0,46	- 0,35	- 0,18	0,00

wiedergegeben. Durch graphische Interpolation findet man für die beiden ersten Nullstellen von B_∞, d. h. die beiden ersten Eigenwerte,

$$k_1 = 2{,}6_3, \quad k_2 = 18{,}_6.$$

Die hiermit nach (14) und (17) berechneten ersten beiden Eigenfunktionen g_1, g_2 sind in Fig. 1 und Tabelle 2 dargestellt. Sie sind in der Tat sehr ähnlich der ersten und dritten Kugelfunktion. Die Berechnung höherer Eigenwerte und Eigenfunktionen würde etwas größeren Zeitaufwand beanspruchen und ist für das Folgende entbehrlich.

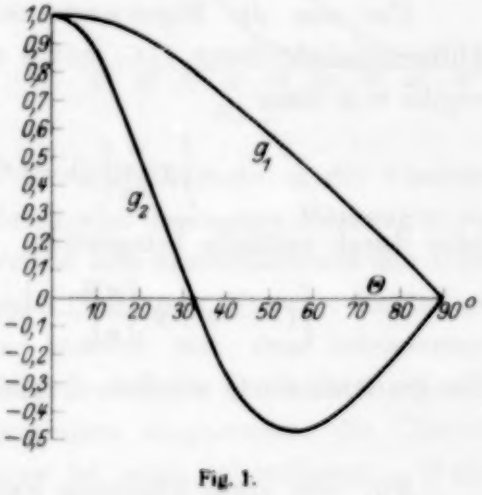


Fig. 1.

5. Das zur Differentialgleichung gehörende Variationsproblem. Auf verhältnismäßig kurzem Wege kann man noch zu angenäherten Eigenwerten gelangen, wenn man den Gedanken des „Ritzschen Verfahrens“ anwendet*. Hierzu ist das Variationsproblem aufzustellen, zu welchem unsere Differentialgleichung als „Eulersche Gleichung“ gehört. Dieses lautet folgendermaßen**: Eine Funktion $g(x)$ ist so zu bestimmen, daß

$$J_1 \equiv \int_0^1 (1 - x^2)\left(\frac{dg}{dx}\right)^2 dx \qquad (19)$$

* Den Hinweis hierauf, wie auch andere wertvolle Ratschläge, verdanke ich Herrn v. Laue.

** Courant-Hilbert, S. 377.

ein Minimum wird, mit der Nebenbedingung

$$J_2 \equiv \int_0^1 x g^2 \, dx = 1 \tag{20}$$

und den Randbedingungen

$$g(0) = 0; \quad \frac{dg}{dx}(1) \text{ endlich.} \tag{21}$$

Man erhält nämlich nach Anbringung des Lagrangeschen Multiplikators $-k$ aus (19) und (20) durch Variation

$$\delta J_1 - k \delta J_2 \equiv 2 \int (1 - x^2) \frac{dg}{dx} \frac{d\delta g}{dx} \, dx - 2k \int x g \delta g \, dx = 0$$

und durch partielle Integration

$$\left[(1 - x^2) \frac{dg}{dx} \delta g\right]_0^1 - \int \left\{\frac{d}{dx}\left[(1 - x^2) \frac{dg}{dx}\right] + k x g\right\} \delta g \, dx = 0.$$

Da die Randwerte wegen (21) verschwinden, folgt hieraus die Gleichung (16).

Um nun die Eigenwerte selbst zu finden, multipliziere man die Differentialgleichung (16) mit g und integriere bezüglich x. Nach (20) ergibt sich dann

$$\int g \frac{d}{dx}\left[(1 - x^2) \frac{dg}{dx}\right] dx + k = 0$$

oder durch partielle Integration

$$\left[(1 - x^2) \, g \frac{dg}{dx}\right]_0^1 - \int (1 - x^2) \left(\frac{dg}{dx}\right)^2 dx + k = 0.$$

Da die Randwerte wiederum verschwinden, folgt

$$k = J_{1\,\min}. \tag{22}$$

Für eine erste Näherung kann man nach dem Obigen die ungeraden Kugelfunktionen für die g einsetzen. Nach Gleichung (20) normiert, lauten diese

$$g_1 = 2x, \quad g_2 = 2\sqrt{\frac{2}{3}}(5x^3 - 3x),$$

$$g_3 = \frac{2}{\sqrt{15}}(63x^5 - 70x^3 + 15x), \ \ldots$$

Dies in (19) und (22) eingesetzt, ergibt

$$k_1 = {}^8/_3, \quad k_2 = 18{,}29, \quad k_3 = 46{,}55, \ \ldots$$

Diese Werte stellen zwar nur obere Grenzen dar, doch der Vergleich mit den vorher berechneten zeigt, daß sie den wirklichen Werten sehr nahe

kommen müssen; der neue Wert für k_2 ist sogar noch etwas besser als der frühere, da er kleiner ist. Sehr genaue Werte für k_1 und k_2 würde man erhalten, indem man die oben näherungsweise berechneten Funktionen g_1 und g_2 benutzt.

6. Vergleich mit der Erfahrung. Die zu k_1 und k_2 gehörenden Absorptionskoeffizienten sind nach (9)

$$\alpha_1 = 1{,}3\,\lambda, \quad \alpha_2 = 9{,}1\,\lambda. \tag{23}$$

Die Absorptionskoeffizienten für die höheren Verteilungsfunktionen steigen sehr rasch an. Nachdem also das Strahlenbündel eine gewisse Schichtdicke durchsetzt hat, wird praktisch nur noch die erste Verteilungsfunktion vorhanden sein, alle übrigen sind „abgeklungen". Die Verteilung ändert sich dann nicht mehr mit weiter wachsender Schichtdicke, und die Absorption erfolgt exponentiell. Diesen Fall betrachten wir zunächst; es ist der von Lenard so bezeichnete „Normalfall" oder die „vollständige Diffusion".

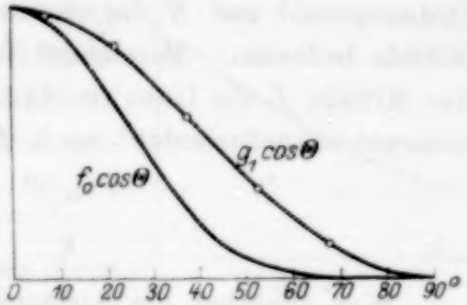


Fig. 2.

Die Richtungsverteilung im Normalfall ist durch die Funktion $g_1 \cos\Theta$ gegeben (Fig. 2). Zum Vergleich sind besonders Messungen von Gedult v. Jungenfeld* geeignet, welche sich namentlich auf den Übergang von der schwachen Zerstreuung nach Gleichung (6) zur vollständigen Diffusion beziehen. Die Messungen wurden mit den inhomogenen β-Strahlen des UX ausgeführt. In Fig. 2 sind die Beobachtungspunkte für die vollständige Diffusion in Aluminium eingetragen; die Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve ist sehr befriedigend. Weiter ergeben diese Messungen den „wahrscheinlichsten Ablenkungswinkel", d. h. den Winkel Θ, für welchen $g \cos\Theta \sin\Theta$ sein Maximum hat. Dieser steigt mit zunehmender Schichtdicke zunächst an und bleibt dann konstant, sobald vollständige Diffusion eingetreten ist. Die experimentellen Grenzwerte liegen für Al, Fe, Cu, Zn, Ag, Sn und Pb zwischen 30 und 34°; das theoretische Maximum von $g_1 \cos\Theta \sin\Theta$ liegt bei 33°. Für die leichtesten Elemente scheinen allerdings Abweichungen zu bestehen, so wurde für Kohlenstoff 24° gemessen.

---

* J. Gedult v. Jungenfeld, Diss. Gießen, 1914; zitiert nach Handb. d. Experimentalphys. **15**, 351 u. 360, 1928 (K. W. F. Kohlrausch, Radioaktivität).

Daß die Absorption im Normalfall exponentiell ist, hat bekanntlich Lenard zuerst festgestellt. Auf diesen Fall beziehen sich auch die von Lenard und seinen Mitarbeitern bestimmten Absorptionskoeffizienten, welche demnach mit unserem α_1 verglichen werden müssen. Unsere Rechnungen stellen nun einen neuen, sehr einfachen Zusammenhang zwischen dem Absorptionskoeffizienten und dem Zerstreuungskoeffizienten her. Für den Zerstreuungskoeffizienten gilt die theoretisch und experimentell begründete Formel*

$$\lambda = 52 \left(\frac{Z\varepsilon^2}{\mu v^2}\right)^2 N, \tag{24}$$

worin ε, μ, v die Ladung, Masse und Geschwindigkeit der Elektronen, Z die Ordnungszahl und N die räumliche Dichte der Atome des zerstreuenden Mittels bedeuten. Bezeichnet ferner ϱ die Dichte, A das Atomgewicht des Mittels, L die Loschmidtsche Zahl, so ergibt sich für den „Massenabsorptionskoeffizienten" nach (23)

$$\frac{\alpha_1}{\varrho} = 67 \left(\frac{Z\varepsilon^2}{\mu v^2}\right)^2 \frac{L}{A}. \tag{25}$$

Was zunächst die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit betrifft, so sollte hiernach der Absorptionskoeffizient proportional v^{-4} sein, wenn man die Veränderlichkeit der Elektronenmasse vernachlässigt. Eine derartige Beziehung ist in der Tat in gewissem Bereich von Lenard gültig befunden worden.

Über die Materialabhängigkeit sagt Gleichung (25) aus, daß der Massenabsorptionskoeffizient extra proportional Z^2/A sein sollte**. Dies widerspricht offenbar dem „Lenardschen Gesetz" von der Konstanz der Massenabsorption. Nun gilt zwar das Lenardsche Gesetz nicht streng, vielmehr zeigt in der Tat bei größeren Geschwindigkeiten die Massenabsorption eine ausgesprochene Tendenz, mit wachsendem Z anzusteigen***, indessen ist dieser Anstieg doch bei weitem nicht so stark, wie es unsere Berechnung fordern würde. Hier besteht also noch eine deutliche Diskrepanz, welche weiter unten zu diskutieren sein wird.

---

* Handb. d. Physik, Bd. XXIV, S. 17, 1927, Gleichung (32a); dort heißt „λ^2/x", was hier mit „λ" bezeichnet ist. Die Gleichung gibt eigentlich nur die Kernstreuung; die Zerstreuung durch die Atomelektronen käme für unsere Zwecke nur bei den leichtesten Elementen in Betracht.

** Genauer proportional $(Z^2 + Z)/A$, wenn man die Elektronenkorrektion berücksichtigt (siehe vorige Fußnote).

*** Vgl. P. Lenard und A. Becker, a. a. O. S. 186.

Tabelle 3.

Element	Geschwindigkeit β	α_1/ϱ ber.	α/ϱ beob.
Al	0,3	2300	2900
Al	0,6	100	83
Al	0,9	7,0	6,0
Ag	0,34	4300	3070
Au	0,34	6800	2880

Schließlich stellen wir in Tabelle 3 noch einige Absolutwerte der berechneten α_1/ϱ mit den gemessenen α/ϱ zusammen*. Eine durchgängige quantitative Übereinstimmnng kann nach dem eben über die Materialabhängigkeit Gesagten, wie überhaupt nach dem ganzen Charakter dieser Berechnungen nicht erwartet werden. Jedoch ist schon die Übereinstimmung in der Größenordnung sehr bemerkenswert, sie scheint zu zeigen, daß in der Tat der Vorgang der Vielfachstreuung von entscheidender Bedeutung für die Abnahme der Teilchenzahl ist.

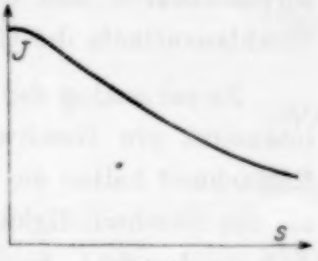


Fig. 3.

Um nun noch zu illustrieren, welche Rolle die höheren Eigenfunktionen bei der Abnahme der Teilchenzahl spielen, wählen wir in der allgemeinen Lösung (13) die Koeffizienten so, daß

$$\frac{df_0}{d\Theta} = c_1 \frac{dg_1}{d\Theta} + c_2 \frac{dg_2}{d\Theta} = 0 \quad \text{für} \quad \Theta = \frac{\pi}{2}$$

und $c_3 = \cdots = 0$. Dann haben wir gewissermaßen die erste grobe Näherung eines einfallenden Parallelbündels. Die zugehörige Richtungsverteilung $f_0 \cos\Theta$ ist in die Fig. 2 eingetragen. Der Vergleich mit der anderen Kurve zeigt die Ausbreitung der Verteilung mit zunehmender Schichtdicke, welche auf dem Abklingen von g_2 beruht. Die Gesamtzahl der durchgehenden Teilchen ist

$$J \equiv \int f \cos\Theta \sin\Theta \, d\Theta = c_1 e^{-\alpha_1 s} \int_0^{\pi/2} g_1 \cos\Theta \sin\Theta \, d\Theta$$

$$+ c_2 e^{-\alpha_2 s} \int_0^{\pi/2} g_2 \cos\Theta \sin\Theta \, d\Theta.$$

Die Änderung dieser Teilchenzahl mit zunehmender Dicke s zeigt Fig. 3. Derartige „Absorptionskurven" mit einer Inflexion oder einem praktisch

* P. Lenard und A. Becker, a. a. O. Tabelle 9 (S. 178) und 14 (S. 183).

geradlinig verlaufenden Teil sind von verschiedenen Seiten beobachtet worden, namentlich bei leichten Elementen*.

7. Einfluß der Geschwindigkeitsabnahme. In der obigen Betrachtung sind offenbar die Vorgänge stark idealisiert. Man wird zunächst geneigt sein, den Grund für die nicht vollkommene Übereinstimmung mit der Erfahrung darin zu suchen, daß die Geschwindigkeitsabnahme der Elektronen bei ihrem Durchgang durch die Materie vernachlässigt wurde. Es soll versucht werden, die Theorie in diesem Punkte zu vervollständigen. Da die Geschwindigkeitsverluste für die einzelnen Teilchen verschieden sind, je nach der Größe des „Umweges", müssen wir mit inhomogenen Strahlen rechnen. So kommt zu der Absorptionskurve und der Richtungsverteilung als drittes Merkmal des Strahlenverlaufs die Geschwindigkeitsverteilung.

Es sei analog der früheren Bezeichnung $f(\Theta, s, v)\, dv$ die Strahlungsintensität pro Geschwindigkeitsintervall dv. Wir vernachlässigen der Einfachheit halber die Streuung der Geschwindigkeitsverluste und nehmen an, der Geschwindigkeitsverlust auf der kleinen Wegstrecke l sei homogen und gleich $\eta(v)\, l$. Schreibt man dann die frühere Differentialgleichung (5) in der Form

$$\Delta f(s) - \frac{2}{\lambda}\frac{\cos\Theta}{\delta}\{f(s+\delta) - f(s)\} = 0,$$

so lautet offenbar die entsprechende neue Gleichung

$$\Delta f(s,v)\, dv - \frac{2}{\lambda}\frac{\cos\Theta}{\delta}\left\{f\left(s+\delta, v-\eta\frac{\delta}{\cos\Theta}\right)d\left(v-\eta\frac{\delta}{\cos\Theta}\right) - f(s,v)\, dv\right\}$$

$$= \Delta f\, dv - \frac{2}{\lambda}\frac{\cos\Theta}{\delta}\left\{\left(f+\delta\frac{\partial f}{\partial s} - \eta\frac{\delta}{\cos\Theta}\frac{\partial f}{\partial v}\right)\left(1-\frac{\delta}{\cos\Theta}\frac{d\eta}{dv}\right)dv - f\, dv\right\}$$

$$= \Delta f\, dv - \frac{2}{\lambda}\left\{\cos\Theta\frac{\partial f}{\partial s} - \eta\frac{\partial f}{\partial v} - f\frac{\partial\eta}{\partial v}\right\}dv = 0.$$

Setzt man

$$\eta f = F, \tag{26}$$

so folgt

$$\Delta F - \frac{2}{\lambda}\cos\Theta\frac{\partial F}{\partial s} + \frac{2\eta}{\lambda}\frac{\partial F}{\partial v} = 0. \tag{27}$$

* Vgl. die angeführten Handbuchartikel.

Dies ist die partielle Differentialgleichung unseres Problems. Die Variable s läßt sich wieder wegseparieren durch den Ansatz

$$F = G(\Theta, v)\, e^{-\alpha s}.$$

Dies ergibt

$$\Delta G + \frac{2\eta}{\lambda}\frac{\partial G}{\partial v} + \frac{2\alpha}{\lambda}\cos\Theta \cdot G = 0. \tag{28}$$

Es ist mir nicht gelungen, ein praktisch brauchbares Lösungsverfahren für diese Gleichung zu finden. Auch hier ist wieder der $\cos\Theta$ im letzten Gliede äußerst lästig, er hindert die weitere Separation.

Aber auch hier dürfte man ein qualitativ richtiges Bild gewinnen, wenn man statt (28) die einfachere Gleichung betrachtet:

$$\Delta G + \frac{2\eta}{\lambda}\frac{\partial G}{\partial v} + \frac{2\alpha}{\lambda} G = 0. \tag{29}$$

Wir setzen hierin

$$G = K(v)\, L(\Theta) \tag{30}$$

und erhalten

$$(\Delta + k)\, L = 0, \tag{31}$$

$$2\eta \frac{dK}{dv} + (2\alpha - k\lambda)\, K = 0, \tag{32}$$

wo k wieder Eigenwertparameter ist. Die Lösungen von (31), welche die Randbedingungen (11) und (12) erfüllen, sind die ungeraden Kugelfunktionen; die Eigenwerte sind $k = 1.2;\ 3.4;\ 5.6;\ \ldots$ Die Lösung von (32) lautet

$$K = e^{-\int \frac{2\alpha - k\lambda}{2\eta} dv}. \tag{33}$$

Man sieht also, daß mit der Einstellung der exponentiellen Absorption nicht nur eine stationäre Richtungsverteilung, sondern auch eine stationäre Geschwindigkeitsverteilung eintritt, welche durch die letzte Gleichung mit $k = 2$ gegeben ist. Diese sollte allerdings bis zu unendlich großen Geschwindigkeiten reichen; da dies praktisch nie der Fall sein kann, wird in Wirklichkeit die Geschwindigkeitsverteilung nicht ganz streng stationär sein; in der Tat verschiebt sich erfahrungsgemäß die Kurve der Geschwindigkeitsverteilung mit wachsender Schichtdicke langsam zu kleineren Geschwindigkeiten.

Auf den Fall des kleinsten Eigenwertes $k_1 = 2$ (vollständige Diffusion) beschränken wir uns auch weiterhin. Nach (24) können wir für nicht zu große v schreiben:

$$\lambda = \frac{A}{v^4}.$$

Weiter benutzen wir die empirische Whiddingtonsche Relation*

$$\eta = \frac{H}{v^3},$$

wo A und H Materialkonstanten sind. Dann wird nach (33)

$$K = v^{\frac{A}{H}} e^{-\frac{\alpha}{4H} v^4}. \tag{34}$$

Nach (26) ist also die Geschwindigkeitsverteilung gegeben durch

$$\frac{K}{\eta} \sim v^{\frac{A}{H}+3} e^{-\frac{\alpha}{4H} v^4}. \tag{35}$$

Diese Funktion hat ihr Maximum bei

$$v = v_m = \sqrt[4]{\frac{A+3H}{\alpha}}. \tag{36}$$

Dieses Maximum ist um so schärfer, je größer A/H. Nun ist etwa

$$\frac{A}{H} = \begin{cases} 45 \text{ für Al}, \\ 230 \text{ für Au}. \end{cases}$$

Das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung ist also recht scharf.

Jetzt läßt sich der Einfluß der Geschwindigkeitsabnahme auf den Absorptionskoeffizienten abschätzen. Entsprechend der Definition von Lenard ist der Absorptionskoeffizient α der „maximal vertretenen" Geschwindigkeit zuzuordnen:

$$\alpha = \frac{A+3H}{v_m^4}. \tag{37}$$

Sieht man andererseits von der Geschwindigkeitsabnahme ab ($\eta = 0$) und betrachtet homogene Strahlen von der Geschwindigkeit v_m, so ergibt sich aus Gleichung (29)

$$\alpha = \lambda = \frac{A}{v_m^4}.$$

Dies unterscheidet sich wegen der Größe von A/H nur um höchstens einige Prozent von (37). Das besagt, daß die Geschwindigkeitsabnahme und die dadurch bedingte Inhomogenität der Strahlen nur geringen Einfluß auf den Wert des Absorptionskoeffizienten hat.

Im einzelnen würde die strenge Gleichung (28) wohl kompliziertere Verhältnisse bedingen, insbesondere würde sich ergeben, daß die Geschwindigkeitsverteilung und die maximal vertretene Geschwindigkeit von der Richtung abhängen [dies folgt daraus, daß die Gleichung (28) nicht in Θ und v separierbar ist]. Im ganzen aber gewinnt man aus

* Vgl. Handb. d. Phys., Bd. XXIV, S. 28, 1927.

dieser Betrachtung den Eindruck, daß bei strenger Berücksichtigung der Geschwindigkeitsabnahme der Grad der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sich nicht allzusehr ändern würde.

Auch Lenard hat stets die Ansicht vertreten, daß die allmähliche Bremsung keinen wesentlichen Anteil an der Absorption haben kann, weil erfahrungsgemäß eine Schicht schon stark absorbieren kann, während sie die Geschwindigkeit erst wenig herabsetzt. Diese Tatsache findet nach unserer Auffassung ihren Ausdruck eben in der Größe der Zahlenwerte A/H.

8. Mängel der Theorie. Eine weitere, vermutlich wesentlichere Ursache für die unvollkommene Wiedergabe der Erfahrung dürfte in der Unvollständigkeit der entwickelten Zerstreuungstheorie selbst liegen.

Erstens ist die Randbedingung $g(\pi/2) = 0$ etwas summarisch. Da die Einzelablenkungen der Elektronen immerhin endliche Werte haben, wird der Teilchenaustausch zwischen zwei Raumwinkelelementen, welche nahe $\pi/2$ liegen, nicht nach dem Schema erfolgen, welches zu unserer Differentialgleichung (5) führte. Daher werden in der Nähe von $\Theta = \pi/2$ in einem endlichen Winkelbereich von der Größenordnung der Einzelablenkungen die Verhältnisse nicht durch die Differentialgleichung richtig wiedergegeben. Die genaue Betrachtung führt auf eine Integralgleichung.

Fig. 4.

Zweitens liegt unserer Betrachtung die Annahme zugrunde, daß Teilchen, welche über $\pi/2$ hinaus, also in das Innere der Schicht hineingestreut werden, endgültig aus dem Strahlenbündel ausscheiden. Dies trifft nicht zu, vielmehr besteht eine beträchtliche Wahrscheinlichkeit, daß ein in das Innere der Schicht gestreutes Teilchen nach einem längeren oder kürzeren Umweg wieder nach vorn zum Austritt gelangt, und zwar unter beliebig großem Winkel (Fig. 4). Man kann diesen Vorgang auffassen als „Rückdiffusion“ streifend auffallender Teilchen an einer unendlich dicken Schicht. Direkte Messungen hierüber scheinen noch nicht vorzuliegen. Es ist aber bekannt, daß schon senkrecht auf eine dicke Schicht auffallende Teilchen zu einem wesentlichen Bruchteil zurückdiffundieren. Nach Schonland beträgt dieser Bruchteil z. B. 13 % für Aluminium, 50 % für Gold, unabhängig von der Geschwindigkeit. Bei diffusem Einfall sind diese Zahlen größer*, und bei streifendem Einfall

* Handb. d. Phys., Bd. XXIV, S. 23 (Tabelle 4), 1927.

werden sie vermutlich noch größer sein. Für uns ist besonders wichtig, daß alle bisherigen Messungen der Rückdiffusion ein starkes und ziemlich regelmäßiges Anwachsen mit der Ordnungszahl des Mittels zeigen.

Hiernach ist zu erwarten, daß unsere obigen Rechnungen das Absorptionsvermögen schwerer Elemente gegenüber demjenigen leichter Elemente zu groß ergeben. Dies ist nach Tabelle 3 der Fall.

Die strenge Erfassung der Verhältnisse für die fast streifend verlaufenden Elektronen dürfte ein mathematisch sehr verwickeltes Problem darstellen.

Berlin-Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt, Februar 1929.

Geschwindigkeitsmessungen mit erhitzten Drähten in stehenden Luftwellen.

Von **G. Goldbaum** und **E. Waetzmann** in Breslau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1929.)

Die periodischen und konstanten Kühlwirkungen, die erhitzte Drähte durch die Geschwindigkeitsamplituden in einem Schallfelde erfahren, werden längs stehender Luftwellen verschiedener Perioden relativ gemessen. Ferner wird in einem Frequenzbereich von 100 bis 1000 Schw./sec geprüft, ob durch die Messung des konstanten Kühleffekts nach Eichung des Drahtes im Luftgleichstrom der Absolutwert der Geschwindigkeitsamplitude und damit die Schallintensität in einfacher Weise ermittelt werden kann.

§ 1. Fragestellung. Für die Messung von Schallvorgängen sind schon mehrfach dünne Folien oder Drähte benutzt worden. Der Draht liegt in einem Zweige einer Wheatstoneschen Brückenanordnung, und die durch Temperaturänderungen oder durch Luftströmungen in der Umgebung erzeugten Temperatur- und damit Widerstandsänderungen des Drahtes werden gemessen. Handelt es sich um die Messung der Temperaturänderungen in der Schallwelle, so braucht der Draht nicht vorgeheizt zu sein (Widerstandsthermometer; W. Th.). Soll dagegen die Kühlwirkung der bewegten Luft zur Untersuchung der Vorgänge benutzt werden, so muß die Ruhetemperatur des Drahtes wesentlich höher als die Temperatur der Umgebung liegen.

Wird der Draht in den Schwingungsknoten der stehenden Luftwelle gebracht, so ist er nur der Einwirkung der Temperaturschwankungen ausgesetzt, die hier ihr Maximum haben. Wegen seiner Trägheit folgt er ihnen mit wachsender Frequenz immer unvollkommener. Jedoch läßt sich das Verhältnis der Temperaturamplitude (T. A.), die der Draht annimmt, zur T. A. der umgebenden Luft aus den Gleichungen der Wärmeleitung als Funktion von Frequenz und Drahtradius exakt berechnen*. Damit war die Möglichkeit gegeben, die Temperaturschwankungen in der Schallwelle mit dem W. Th. absolut zu messen. Derartige quantitative Messungen wurden von Friese-Waetzmann in dem Frequenzbereich von 400 bis 1000 Schw./sec durchgeführt**, wobei sich übrigens für Töne, die durch ein Telephon in einem Resonanzrohr erzeugt waren, T. A. von

* J. Friese und E. Waetzmann, ZS. f. Phys. **31**, 50, 1925.
** Dieselben, ebenda **34**, 131, 1925.

0,1 bis 0,2°C ergaben*. Damit war dieses Phänomen (Knoteneffekt) im wesentlichen geklärt.

Wird der Draht stärker vorgeheizt, so reagiert er vorwiegend auf die Geschwindigkeitsschwankungen in der Luftwelle (Schwingungseffekt), die im Schwingungsbauch ihr Maximum haben. Die Kühlwirkung der Luftschwingungen ist von der Stromrichtung unabhängig; für kleine Geschwindigkeiten ist sie dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional. Der Schwingungsmittelpunkt der Temperaturschwankungen des Drahtes fällt also nicht mit der Ruhetemperatur des Drahtes zusammen, sondern liegt tiefer als diese. Ferner haben die Temperaturschwankungen die doppelte Periode der — als obertonfrei angenommenen — Luftschwingungen. Man kann nun sowohl den für eine vorgegebene Frequenz und Amplitude konstanten Abstand der mittleren Drahttemperatur von seiner Ruhetemperatur (konstanter Kühleffekt) als auch die periodischen Temperaturschwankungen (periodischer Kühleffekt) messen. Natürlich spielt auch bei diesen Effekten die Trägheit des Drahtes eine ausschlaggebende Rolle. Die Verhältnisse liegen hier wesentlich komplizierter als beim Knoteneffekt und sind auch theoretisch noch nicht genügend geklärt. Eine weitere Komplikation tritt ein, wenn sich dem Luftwechselstrom noch ein Luftgleichstrom überlagert. Das kann auch ungewollt, beispielsweise dadurch geschehen, daß eine Komponente des von dem geheizten Drahte herrührenden Konvektionsstromes in die Richtung der Luftschwingungen fällt. Je nach dem Verhältnis der Gleichstrom- zur Wechselstromgeschwindigkeit überwiegt dann in dem periodischen Kühleffekt die Periode der Luftschwingungen oder ihre höhere Oktave (Konvektionsstromeffekt).

Sämtliche Effekte sind in zwei Arbeiten A. v. Hippels**, der auch die Benennungen als Knoten-, Schwingungs- und Konvektionsstromeffekt eingeführt hat, ausführlich diskutiert worden, wobei im Mittelpunkt der Diskussion die Frage nach der Möglichkeit, ein Thermomikrophon zu konstruieren, steht. Auf diese Frage gehen wir im folgenden nicht ein. Vielmehr haben wir uns nur die Aufgabe gestellt, durch Messungen namentlich am Schwingungseffekt einen weiteren kleinen Beitrag zur Klärung der Vorgänge in einer stehenden Luftwelle und zur Klärung des

---

* Es ist notwendig, hierauf hinzuweisen, weil Herr H. Sell noch 1927 (Handb. d. Phys., Bd. VIII, S. 563/564) die nicht zutreffende Angabe macht: „Selbst bei den stärksten Schalldrucken übersteigt die Temperaturänderung kaum einige Tausendstel Grad".

** A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **75**, 521, 1924; **76**, 590, 1925.

Verhaltens eines geheizten Drahtes in einer Luftwelle zu liefern. Es wird nicht nur der konstante, sondern auch der periodische (Schwingungs-) Kühleffekt längs stehender Luftwellen verschiedener Perioden relativ gemessen, und es wird ferner geprüft, ob durch die Messung des konstanten Kühleffektes nach Eichung des Drahtes in Luftgleichstrom der Absolutwert der Geschwindigkeitsamplitude (G. A.) und damit die Schallintensität in einfacher Weise ermittelt werden kann.

Den konstanten Kühleffekt in einer stehenden Luftwelle (gedackte Orgelpfeife) hat bereits Richardson* gemessen, wobei aber Kontrollbeobachtungen nicht ausgeführt wurden. Späth** hat seinen Messungen der G. A. in einer fortschreitenden Luftwelle ebenfalls den konstanten Kühleffekt zugrunde gelegt. Endlich sei noch eine Arbeit von Tucker und Paris*** genannt, die die Abkühlung eines geheizten Drahtes im Halse eines Resonators unter besonderer Berücksichtigung des Konvektionsstromeffektes (Strahlbildung) messen, und eine Arbeit von Richards****, der den geheizten Draht auf einer schwingenden Stimmgabel befestigt und aus dem konstanten Kühleffekt die Schwingungsamplitude absolut bestimmt. Nebenbei mißt Richards noch den periodischen Kühleffekt. In den Arbeiten von Richards und Richardson einerseits und von Späth andererseits finden sich ungeklärte Widersprüche, die den Zusammenhang zwischen den Kühlwirkungen von Luftgleichstrom und von Luftwechselstrom betreffen.

§ 2. Versuchsanordnung. Sie lehnt sich eng an die von Friese-Waetzmann benutzte an. Die stehenden Luftwellen wurden durch ein von einem Röhrengenerator betriebenes Telephon in einem mittels Auszugs abstimmbaren, wagerecht angeordneten Rohre erzeugt, das aus Glas (innerer Durchmesser 6 cm) oder Pappe (innerer Durchmesser 10 cm) hergestellt war. Das Glasrohr endete kurz vor der Telephonmembran, so daß hier ein 2 bis 5 mm breiter Spalt blieb; bei dem Papprohr wurde dieser Spalt beseitigt, indem auf das Telephon eine Metallkappe montiert wurde, in die das eine Ende des Rohres hineinpaßte. Das andere Ende war durch eine Holzdackung verschlossen, in die ein Wiensches Membranmanometer eingebaut war. Das Schallrohr konnte in einem Frequenzbereich von 100 bis 1000 Schw./sec abgestimmt werden. Für die tieferen

---

* E. G. Richardson, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 522, 1926.
** W. Späth, ZS. f. techn. Phys. **6**, 372, 1925.
*** W. S. Tucker und E. T. Paris, Phil. Trans. **221**, 389, 1921.
**** R. C. Richards, Phil. Mag. **45**, 926, 1923.

Frequenzen wurde als Telephonmembran eine lose gespannte Gummimembran mit zentrisch aufgeklebter, kreisrunder Metallplatte benutzt.

Der Hitzdraht bestand aus einem Pt-Wollastondraht von etwa 4 μ Durchmesser und etwa 20 mm Länge, der nach Freilegung der Pt-Seele an zwei auf einem Fiberträger befestigten Stromzuführungsstutzen von etwa 15 mm Höhe und 2 mm Durchmesser angelötet war. Die Silberhülle wurde nach einem erstmalig von Friese-Waetzmann* angewandten Verfahren, das von M. Gnielinski** näher untersucht und ausgearbeitet worden ist, auf elektrolytischem Wege in einer reinen Cyankalilösung (50 g KCy auf 1 Liter Wasser) unter Anwendung einer Eisenkathode und geringer Stromdichten entfernt. Die Temperatur des Hitzdrahtes wurde aus seinem Widerstande und Temperaturkoeffizienten ermittelt. Der Temperaturkoeffizient wurde in der üblichen Weise bestimmt. Der Fiberträger war an dem einen Ende eines durch die Holzdackung geführten dünnen Messingrohres, durch das die Zuleitungsdrähte gezogen waren, so befestigt, daß der Meßdraht horizontal lag. Das andere Ende des Messingrohres war an einem mit einem Schnurzug längs einer Führungsschiene verschiebbaren Schlitten befestigt. Auf diese Weise konnte der Hitzdraht in bequemer Weise längs der stehenden Welle verschoben werden; seine Stellung im Rohre wurde aus der Stellung des Schlittens an einem Maßstabe auf der Führungsschiene abgelesen.

Der Draht lag in einem Zweig einer Wheatstoneschen Brückenanordnung, deren Gleichspannung von 2 bis 20 Volt gleichzeitig den Heizstrom für den Draht lieferte. Seine Temperaturerhöhung lag zwischen 5 und 300° C. Bei nicht erregter Schallschwingung war die Brücke auf Stromlosigkeit abgeglichen. Die Messung der zeitlich konstanten Abkühlung im Schallfelde geschah mit einem Spiegeldrehspulgalvanometer mit variablem Meßbereich. Der Widerstand des Drahtes konnte auf 0,01 Ohm genau bestimmt werden. Zur Messung der periodischen Temperaturschwankungen wurde an die Stelle des Brückeninstrumentes eine Verstärkeranordnung gelegt. Diese bestand aus zwei hintereinander geschalteten „Mikrophon-Hauptverstärkern" von Siemens & Halske (6 Röhren) mit veränderlichem Verstärkungsgrade. Am Endübertrager lag in der Regel ein Spiegelelektrodynamometer von Siemens & Halske (Empfindlichkeit rund $3 \cdot 10^{-6}$ Amp. pro Skalenteil). Bei linearem Arbeiten des Verstärkers sind die Ausschläge des Dynamometers dem Quadrat der eingeprägten Spannungs-

---

* J. Friese und E. Waetzmann, ZS. f. Phys. **34**, 137, 1925.

** Diese Arbeit ist aus äußeren Gründen noch nicht publiziert.

amplitude und mithin dem Quadrat der Temperaturamplitude des Drahtes proportional.

Zur Prüfung der Frage, ob und in welchem Grade der periodische Kühleffekt neben der höheren Oktave der Luftschwingungen auch die Grundschwingung enthält, wurde die Spannungsresonanzmethode benutzt. In die Brücke wurde eine Selbstinduktion von 0,2 Henry und mit ihr in Serie eine veränderliche Kapazität gelegt. Verstärkeranordnung und Elektrodynamometer wurden dann entweder an die Selbstinduktion (zur Messung der Oktave) oder an die Kapazität (zur Messung der Grundschwingung) angeschlossen. Die Siebwirkung des Kreises wurde gemessen, d. h. es wurde festgestellt, wie weit sich eine Wechselspannung von der Periode des Obertones bei Grundtonabstimmung und wie weit sich eine Wechselspannung von der Periode des Grundtones bei Obertonabstimmung noch bemerkbar macht. Bei künstlich eingeprägten, gleichen Wechselspannungen der Frequenzen 800 und 1600 Schw./sec (über einen Transformator dem Schwingungskreis des Röhrengenerators entnommen, durch Resonanz gereinigt und mit Vakuumthermoelement gemessen) war bei Grundtonabstimmung das Verhältnis der abgenommenen Spannungsamplituden $V_{800} : V_{1600} = 18 : 1$ und in der Obertonabstimmung $V_{800} : V_{1600} = 1 : 33$. Hieraus ergibt sich, daß bei den genannten Frequenzen und unter der Voraussetzung gleicher Spannungsamplituden in der Grundtonstellung die Oktave noch mit etwa 6 % der Stärke des Grundtones durchdringt und daß in der Obertonstellung der Grundton noch mit etwa 3 % der Stärke der Oktave durchdringt. Über eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen, die bei der Messung kleiner Wechselspannungen zur Vermeidung fremder Störspannungen zu treffen sind, ist in der Arbeit von Friese-Waetzmann ausführlich berichtet.

Soll der Versuch gemacht werden, die G. A. aus dem konstanten Kühleffekt absolut zu bestimmen, so muß der Meßdraht mit Luftgleichstrom geeicht werden. Zu diesem Zweck wurde er in horizontaler Lage auf eine rotierende Scheibe montiert, deren Tourenzahl genau reguliert und entsprechend variiert werden konnte.

Die direkte Messung (der Druck- und damit) der G. A. erfolgte mit einem Wienschen Membranmanometer, das in die Holzdackung am Ende des Rohres eingebaut war. In bezug auf Einzelheiten sei auf die Arbeiten Friese-Waetzmann verwiesen. Die Angaben des Membranmanometers wurden in dem Frequenzbereich von 400 bis 1000 Hertz durch eine Rayleighsche Scheibe kontrolliert. Sie war durch einen schmalen Schlitz in das Schallrohr eingeführt und konnte längs einer Führungs-

schiene bequem verschoben werden. Als Scheibe diente ein Stahlspiegel von 20,89 mm Durchmesser und 0,99 mm Dicke; der Torsionsfaden war ein Pt-Draht von etwa 50 μ Durchmesser und etwa 10 cm Länge. Die mit der Rayleighschen Scheibe gemessenen Werte der G. A. weichen (auch unter Berücksichtigung des Korrektionsfaktors wegen der Dicke der Scheibe) von den aus den Angaben des Membranmanometers errechneten Werten um durchschnittlich 14 % nach oben ab.

§ 3. Relative Messungen. Wir beschäftigen uns zunächst mit dem periodischen Kühleffekt. Ihm überlagert sich der Knoteneffekt, der bei ganz schwach geheizten Drähten überwiegt. Bei höheren Temperaturen des Drahtes tritt er aber gegenüber dem Schwingungseffekt völlig zurück. Somit ist die Möglichkeit gegeben, schon durch geeignete Variationen der Drahttemperatur — wobei die Empfindlichkeit der Meßanordnung entsprechend geändert werden muß — beide Effekte zu trennen.

Die Fig. 1a bis 1c geben den geschilderten Sachverhalt wieder. Sie zeigen den Verlauf der Temperaturschwankungen des Drahtes längs der Luftwelle bei verschiedener Heizstromstärke. Als Abszissen sind die Abstände des Drahtes von dem gedackten Ende des Schallrohres aufgetragen; bei 0 liegt also ein Schwingungsknoten. Die Ordinaten sind die Ausschläge des Dynamometers. Der Draht wurde in Schritten von je 2 cm Länge durch das Rohr geschoben. Die Tonhöhe betrug 800 Schw./sec. Auf Konstanz der Tonhöhe und der Intensität wurde noch kein entscheidender Wert gelegt.

Fig. 1a (Drahttemperatur 29° C) zeigt den typischen Knoteneffekt; im Schwingungsbauch ist eine wesentliche Beeinflussung des Drahtes noch nicht zu erkennen. Bei Steigerung der Drahttemperatur auf 59° C wurde die Fig. 1b erhalten, die zeigt, daß jetzt die Beeinflussungen durch die G. A. und durch die T. A. von etwa gleicher Größenordnung sind. In Fig. 1c (Drahttemperatur 265° C) ist nur noch der Schwingungseffekt zu erkennen.

Zur weiteren Klärung der Verhältnisse ist es nun wichtig festzustellen, ob in dem Schwingungseffekt wirklich nur die Oktave der Luftschwingungen vorhanden ist oder auch ihre Grundperiode. Ist der Luftschwingung ein einseitiger Luftstrom (Konvektionsstrom) nicht überlagert, so sollte in den Temperaturschwankungen des Drahtes ja nur die Oktave enthalten sein. Deshalb gestattet die Zerlegung des periodischen Schwingungseffektes nach Grundton und Oberton wichtige Rückschlüsse auf den gesamten Mechanismus der Vorgänge.

In den Fig. 2a bis 2c ist ein Beispiel für die Zerlegung des Gesamteffektes nach Grundton und Oberton gegeben. Fig. 2a ist ohne Resonanzkreis aufgenommen, Fig. 2b bei Abstimmung auf die Oktave und Fig. 2c bei Abstimmung auf den Grundton. Die Drahttemperatur betrug 93° C, die Frequenz wieder 800 Schw./sec. Wie die Fig. 2a und 2c zeigen, ist auch noch der Knoteneffekt schwach vorhanden. Da bei Oberton-

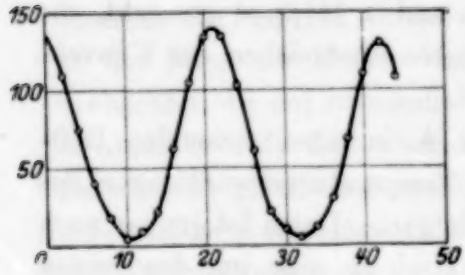


Fig. 1a.

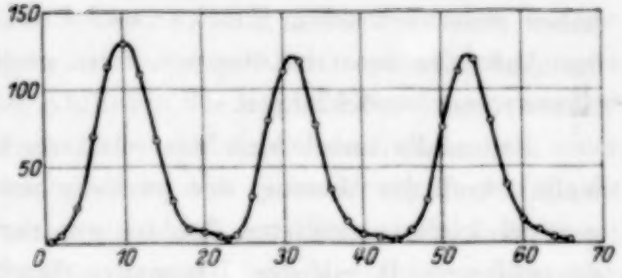


Fig. 2a.

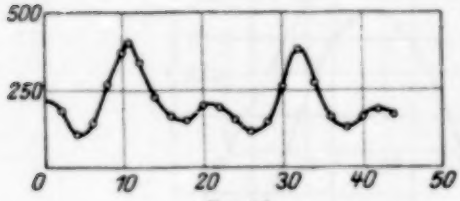


Fig. 1b.

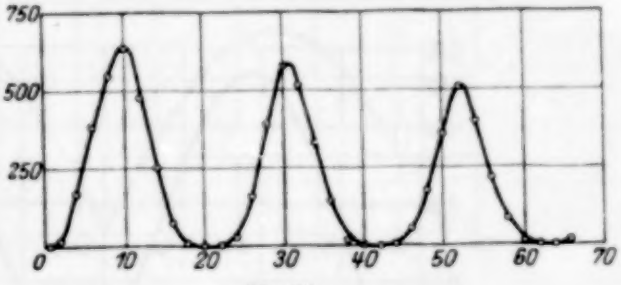


Fig. 2b.

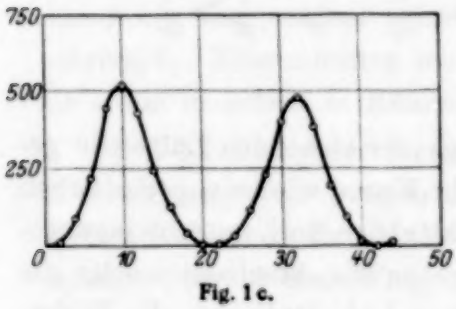


Fig. 1c.

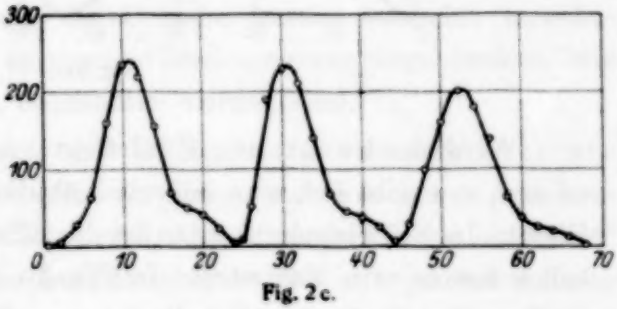


Fig. 2c.

abstimmung (Fig. 2b) nach dem im vorigen Paragraphen Gesagten ein etwa vorhandener Grundton von der gleichen Spannungsamplitude wie der Oberton sich nur sehr schwach (3%) bemerkbar machen würde, dürfte Fig. 2b den reinen Schwingungseffekt darstellen. Die Obertonfreiheit der Luftschwingungen selbst wurde am Aussehen des von dem Spiegel des Membranmanometers herrührenden Lichtbandes kontrolliert.

Fig. 2c zeigt, daß in den Temperaturschwankungen des Heizdrahtes auch der Grundton kräftig vorhanden ist. Da nämlich gleiche Spannungs-

amplituden der Grund- bzw. Obertonschwingungen bei Grundton- bzw. Obertonabstimmung nicht allzu verschiedene Ausschläge am Dynamometer hervorriefen und da andererseits in der Grundtonstellung der Oberton nur zu etwa 6% durchschlägt, können die großen Ausschläge der Fig. 2c nicht von dem Oberton herrühren. Das Auftreten der Grundperiode ist überraschend, weil der Konvektionsstrom senkrecht zur Schwingungsrichtung der Luftteilchen verlaufen sollte. Entsprechende Beobachtungen haben aber auch schon Tucker und Paris und v. Hippel gemacht, die das Auftreten des Grundtones auf ein gestörtes Abstreichen des Konvektionsstromes zurückführen.

Jedenfalls lassen sich die relativen G. A. in einer stehenden Luftwelle durch die Messung der periodischen Temperaturschwankungen des genügend stark geheizten Drahtes gut verfolgen. Dabei ist immer noch zu prüfen (z. B. mit der Resonanzmethode), ob es sich um den reinen Schwingungseffekt handelt oder ob auch die Grundperiode mitwirkt.

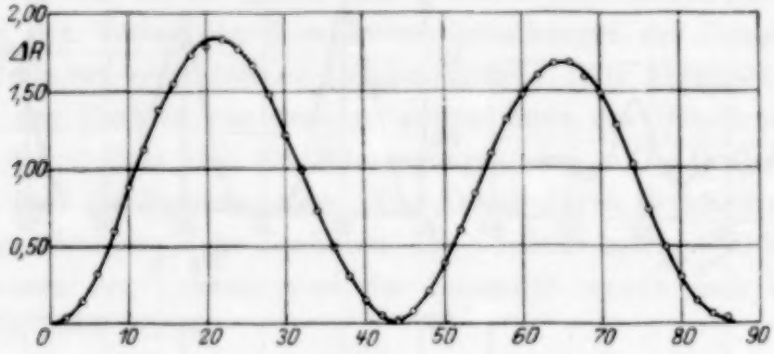


Fig. 3a.

Wird der konstante Kühleffekt längs der stehenden Luftwelle gemessen, so ergibt sich eine äußerlich ähnliche Kurve wie beim periodischen Effekt. Im Schwingungsknoten ist der Effekt gleich Null, im Schwingungsbauch hat er sein Maximum. In Fig. 3a geben die Abszissen wieder die Stellung des Drahtes im Schallrohr an, während als Ordinaten die Widerstandsänderungen ΔR (in Ohm) und damit die Temperaturänderungen des Drahtes aufgetragen sind. Die Frequenz betrug hier 400 Schw./sec, die Ruhetemperatur des Drahtes 172° C. Einer Widerstandsänderung von 1 Ohm entspricht eine Temperaturänderung von 1,76° C. Das Rohr war an beiden Enden vollkommen geschlossen.

Trägt man an Stelle der gemessenen ΔR-Werte die Wurzeln aus diesen Werten als Ordinaten auf, so ergeben sich halbe Sinusperioden, wie es Fig. 3b zeigt. Die Kreise sind die Wurzelwerte aus den gemessenen

Ausschlägen, die Kreuze die berechneten Werte der Sinuskurven. Die konstante Abkühlung ist also (innerhalb gewisser Grenzen) den Quadraten der G. A. proportional. Ihr Verlauf längs der stehenden Welle gibt somit auch ein gutes Bild von der Verteilung der G. A. in der Welle.

Bei der Messung des konstanten Kühleffekts ergaben sich — namentlich in dem Rohr, dessen Ende durch einen Luftspalt von der erregenden Membran getrennt war — gewisse Schwierigkeiten oder Anomalien, deren Ursache aus äußeren Gründen nicht mehr völlig geklärt werden konnte. In der Nähe der Holzdackung wurden gelegentlich sogar Erwärmungen beobachtet, die auf mangelhaftes Abfließen des Konvektionsstromes zurückzuführen sein dürften. Vor allem aber ergaben sich in dem an dem einen Ende nicht geschlossenen Rohre auch in dem Schwingungsknoten starke regelmäßige Ausschläge (die nicht etwa auf dem Knoteneffekt beruhen). Daß Eigenschwingungen des Drahtes, wie sie bei einer anderen Versuchs-

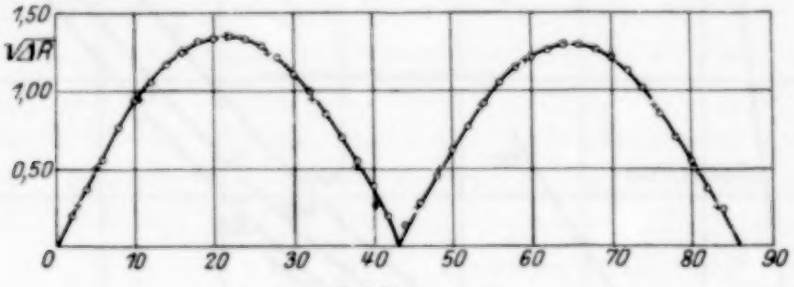


Fig. 3b.

anordnung sehr störend wirkten, die Ursache waren, erscheint unwahrscheinlich. Eher möchten wir an gewisse Strömungsvorgänge denken, wie sie schon mehrfach in Röhren beobachtet worden sind.

§ 4. Eichung des Drahtes mit Luftgleichstrom und absolute Messungen. Wir wenden uns jetzt der Frage zu, ob sich aus dem konstanten Kühleffekt die Absolutwerte der G. A. in einfacher Weise bestimmen lassen. Obwohl diese Frage in der Literatur bereits in bejahendem Sinne beantwortet worden ist, schien uns eine erneute Prüfung nötig. Es erscheint nicht gerade wahrscheinlich, daß die Kühlwirkung, unabhängig von der Frequenz, etwa nur von der effektiven Geschwindigkeit der Luftschwingungen abhängt. Bei gleicher G. A. dürfte mit wachsender Frequenz, also mit abnehmender Schwingungsamplitude, die Kühlwirkung immer geringer werden, weil die den Draht umströmende Luft nicht mehr weit genug fortgeführt wird, um sich genügend abkühlen zu können, bevor sie mit dem Draht wieder in Berührung kommt. Die speziellen Versuchsbedingungen dürften also eine sehr wesentliche Rolle spielen. Auch liegen,

wie bereits in § 1 erwähnt wurde, in der Literatur direkte Widersprüche vor, indem das eine Mal die maximale Geschwindigkeit, das andere Mal die mittlere Geschwindigkeit einer Halbperiode der Luftschwingungen der Geschwindigkeit des zur Eichung dienenden Luftgleichstromes äquivalent gesetzt wird.

Es wurde für eine bestimmte Frequenz der konstante Kühleffekt im Schwingungsbauch in Abhängigkeit von der Schwingungsamplitude der Luft gemessen. Gleichzeitig wurden die zugehörigen G. A. aus den An-

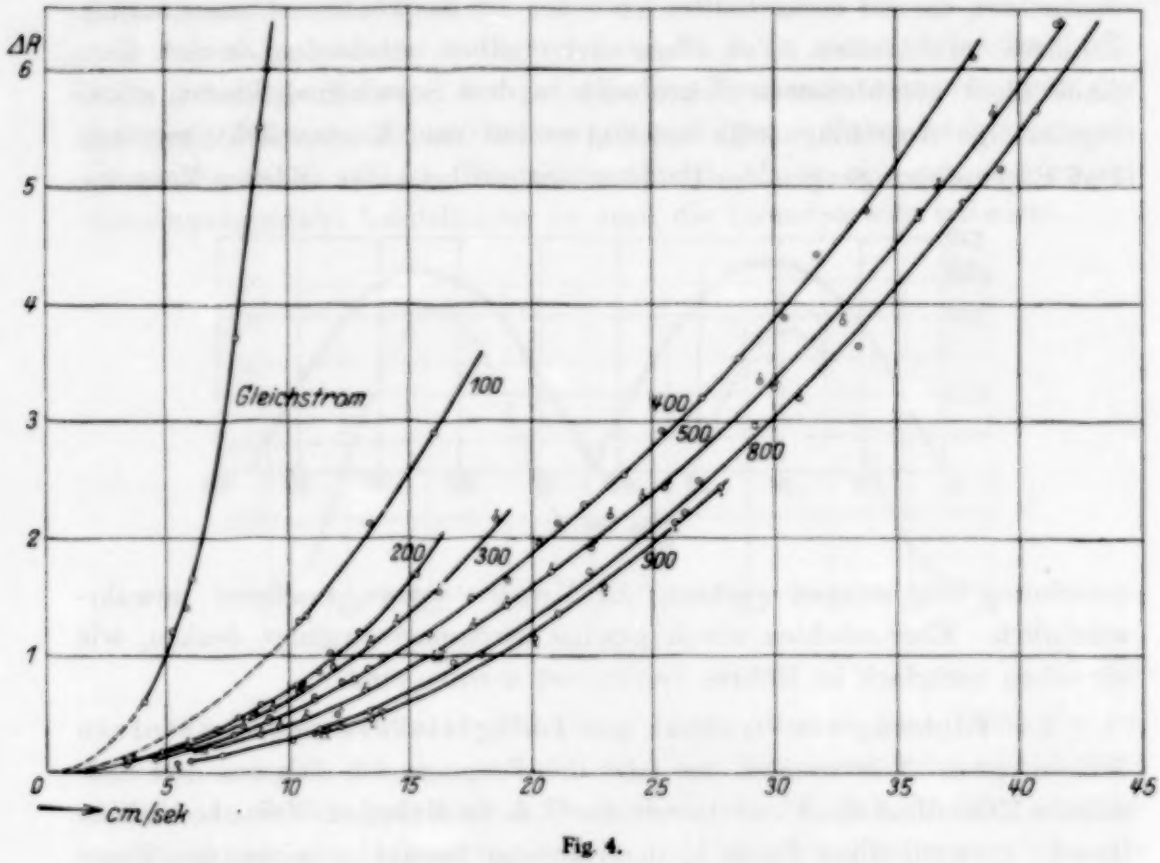


Fig. 4.

gaben des Membranmanometers (teilweise unter Kontrolle durch die Rayleighsche Scheibe) errechnet. Diese Messungen wurden für verschiedene Frequenzen in dem Bereich von 100 bis 1000 Schw./sec durchgeführt. Fig. 4 zeigt die Ergebnisse für einen 4 μ-Draht von 304° C. Als Abszissen sind die G. A. im Schwingungsbauch, als Ordinaten die zugehörigen Widerstandsänderungen ΔR (in Ohm) aufgetragen. Ferner ist in die gleiche Figur die Abhängigkeit der Kühlwirkung von der Geschwindigkeit von Luftgleichstrom eingetragen.

Die Kurven zeigen eine mit wachsender Frequenz steigende Abnahme der (konstanten) Kühlwirkung bei konstanter G. A. und stellen damit die Möglichkeit, Absolutmessungen der Schallintensität in einfacher Weise mit Hilfe des konstanten Kühleffektes auszuführen, stark in Frage. Auf weitere Einzelheiten einzugehen, scheint uns zur Zeit wenig fruchtbar, zumal die Messungen noch erweitert werden.

Für die Bereitstellung der zur Durchführung der vorliegenden Arbeit erforderlichen Mittel haben wir dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der Helmholtz-Gesellschaft und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik herzlich zu danken.

Breslau, den 10. Februar 1929.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für Physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 12.)

Zur Methode der Ablenkung von Molekularstrahlen.

Von **I. I. Rabi** *, zurzeit in Hamburg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1928.)

Es wird eine neue Ablenkungsmethode für Molekularstrahlen beschrieben, bei der es im wesentlichen nur auf die Energiedifferenz der Moleküle im ablenkenden Felde ankommt und bei der infolgedessen nur Feldstärken an Stelle von Inhomogenitäten zu messen sind. Die Methode ist zur Messung magnetischer und elektrischer Momente nach der Molekularstrahlmethode anwendbar. Sie wurde experimentell an der Messung des magnetischen Moments des Kaliumatoms geprüft.

Bei den bisherigen Experimenten über die Ablenkung von Molekularstrahlen in magnetischen und elektrischen Feldern wurde die Ablenkung durch ein Kraftfeld senkrecht zu der Strahlrichtung erzeugt. Zur genauen Auswertung der Messungen ist also eine genaue Kenntnis des Feldes bzw. seiner Inhomogenität in dem engen Bereich, den der Strahl durchläuft, erforderlich. Bekanntlich sind genaue Feldmessungen dieser Art im magnetischen Falle sehr schwierig. Für elektrische Felder dürfte das in noch erhöhtem Maße zutreffen.

Eine Betrachtung des analogen optischen Falles gibt eine leitende Idee, wie diese Schwierigkeiten zu umgehen sind **. Die Methode der Ablenkung im Stern-Gerlachschen Versuch ist analog der Ablenkung eines Lichtstrahles in einem geschichteten Medium, dessen Brechungsindex in einer Richtung senkrecht zum Strahle variiert; die Änderung des Brechungsindex ist dann analog der ablenkenden Kraft. In den optischen Instrumenten wird jedoch Brechung erzeugt, indem der Strahl von einem homogenen Medium mit dem Brechungsindex n_1 in ein anderes mit dem Brechungsindex n_2 eintritt. Für dünne Übergangsschichten ist die totale Brechung unabhängig davon, wie sich der Brechungsindex in dieser Schicht ändert.

Im folgenden wird das Analogon dieses optischen Verfahrens für Molekularstrahlen betrachtet. In Fig. 1 läuft ein Molekularstrahl XO von einem Bereich A, wo das magnetische Feld Null ist, in einen Bereich B hinein, wo ein homogenes Feld H herrscht, das senkrecht zur Papierebene

---

* Fellow of the International Education Board.

** I. I. Rabi, Nature **123**, 163, 1929.

gerichtet ist. Wir nehmen also ein Feld zwischen den flachen Polschuhen eines Magnets. Wir lassen den Strahl in der Symmetrieebene zwischen den Polschuhen laufen und nehmen der Einfachheit halber an, daß der Strahl aus einatomigen Alkaliatomen im Normalzustand mit der Geschwindigkeit v_A und der kinetischen Energie E besteht. Die Atommomente sind also nur parallel oder antiparallel zum Felde gerichtet. Da die Komponente der Kraft parallel PP' Null ist, wird der Impuls in dieser Richtung nicht geändert und wir haben, wie im optischen Falle (s. Fig. 1 und 2):

$$\sin\Theta\, v_A = \sin(\Theta - \delta)\, v_B, \tag{1}$$

$$\frac{\sin\Theta\cos\delta - \cos\Theta\sin\delta}{\sin\Theta} = \frac{v_A}{v_B} = \frac{\sqrt{\frac{2E}{m}}}{\sqrt{\frac{2}{m}(E+\mu H)}}. \tag{2}$$

Da δ klein ist, ergibt sich

$$\delta = \operatorname{tang}\Theta\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1+\frac{\mu H}{E}}}\right) \tag{3}$$

Wenn das Verhältnis $\mu H/E \ll 1$ ist, so ist

$$\delta = \frac{\mu H}{2E}\cdot\operatorname{tang}\Theta. \tag{4}$$

Wenn der Strahl noch den Weg l nach seinem Eintritt in das Feld durchläuft, so wird die Ablenkung

$$\Delta = l\,\delta = \frac{\mu H}{2E}\cdot l\operatorname{tang}\Theta. \tag{5}$$

Es ist für die Experimente wichtig, daß in der Schlußformel nur der Wert der Feldstärke für die Ablenkung maßgebend ist. Es läßt sich

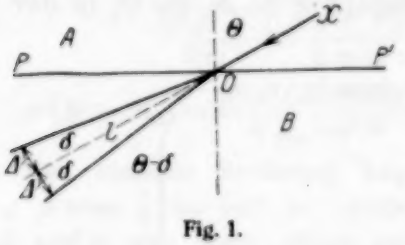


Fig. 1.

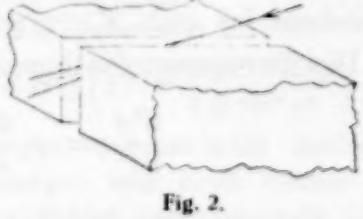


Fig. 2.

daher ein großer Teil der oben erwähnten technischen Schwierigkeiten vermeiden. Als einfach numerisches Beispiel nehmen wir $H = 10^4$ Gauß, μ ist $0{,}92 \cdot 10^{-20}$ Gauß . cm, $l = 10$ cm, Θ etwa 80^0 und für E die mittlere kinetische Energie bei 0^0 C; dann ist Δ ungefähr 0,5 mm, also eine durchaus brauchbare Ablenkung.

Diese Überlegungen können auch auf Ablenkung durch elektrische Felder angewandt werden; ein paralleler Plattenkondensator ersetzt dann die magnetischen Polschuhe. Diese Überlegungen lassen sich auch leicht verallgemeinern und man kann sich Analoga denken für Prismen usw.

Die gewöhnlichen experimentellen Bedingungen zwingen uns dazu, vom idealisierten Falle, wie er oben beschrieben ist, abzuweichen. Weil der Strahl eine endliche Höhe hat, läuft er nicht ganz in der Symmetrieebene zwischen den Polschuhen. Zweitens, wenn die Polschuhe eine endliche Entfernung haben, ist der Feldübergangsbereich nicht mehr klein.

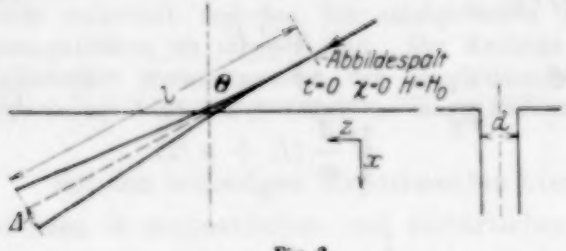


Fig. 3.

Feldmessungen in Übereinstimmung mit der Rechnung zeigen, daß etwas 90 % der Feldänderung in einem Bereich von $3d$ (d = Polschuhabstand) stattfindet ($2d$ oberhalb der Polschuhkante und $1\,d$ unterhalb). Die Winkeländerung δ wird zwar dieselbe sein wie in den Gleichungen (3) und (4), aber in der Regel wird die Verschiebung des Strahles Δ gemessen, und diese Größe wird vom Feldübergangsbereich mit beeinflußt. Diese verschiedenen Störungen sollen jetzt berechnet werden.

Korrektionen. Wir betrachten ein Atom vom Moment μ in Richtung des Feldes ($\mu = m g \mu_0$, m ist die magnetische Quantenzahl und g der Aufspaltungsfaktor). Die kinetische Energie sei E. Die Kraft auf den Dipol ist dann

$$F_x = \mu \frac{\partial H}{\partial x}, \quad F_y = \mu \frac{\partial H}{\partial y}, \quad F_z = \mu \frac{\partial H}{\partial z}. \tag{6}$$

In diesem Falle ist aus Symmetriegründen (Fig. 3) $F_z = 0$, in der Symmetrieebene ist auch $F_y = 0$.

Die Bewegungsgleichungen lauten dann:

$$\left.\begin{aligned} m \frac{d^2x}{dt^2} &= \mu \frac{\partial H}{\partial x}, \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 &= \frac{2\mu}{m} \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dt}, \\ v_x^2 &= \frac{2\mu}{m} \int_{x_0}^{x} \frac{\partial H}{\partial x}\, dx + \frac{2E_0}{m} \cos^2 \Theta. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Wenn der Strahl nicht näher als etwa $\frac{1}{6}d$ an der Polschuhkante vorbeiläuft, können wir mit großer Genauigkeit * schreiben:

$$v_x^2 = \frac{2\mu}{m}(H - H_0) + \frac{2E_0}{m}\cdot\cos^2\Theta \text{ **}. \tag{8}$$

$$v_x = v_0\cos\Theta\sqrt{1 + \frac{\mu(H-H_0)}{E_0\cos^2\Theta}}\,. \tag{9}$$

Die Zeit, während der der Strahl im Felde läuft, ist

$$t = \int_0^x \frac{dx}{v_x} = \frac{x}{\bar{v}_x}\,. \tag{10}$$

Für t setzen wir mit großer Genauigkeit l/v_0, für $\bar{v}_x$ nehmen wir den Mittelwert von v_x über die Strecke x. Die Ablenkung ist dann

$$\Delta_x = x - v_0\cos\Theta\, t = l\cos\Theta\left(\sqrt{1 + \frac{\mu(H-H_0)}{E_0\cos^2\Theta}} - 1\right).$$

In der Richtung senkrecht zum Strahl haben wir

$$\Delta = l\sin\Theta\cos\Theta\left(\sqrt{1 + \frac{\mu(H-H_0)}{E_0\cos^2\Theta}} - 1\right) \tag{11}$$

oder entwickelt näherungsweise

$$\Delta = l\cdot\frac{\operatorname{tang}\Theta}{2E}\cdot\mu(H-H_0)\left(1 - \frac{\mu(H-H_0)}{4E_0\cos^2\Theta}\right) \tag{12}$$

* In Wirklichkeit ist $\mu(H-H_0) = \int F_x\,dx + F_y\,dy$. Die Größe des zweiten Gliedes läßt sich leicht schätzen. Setzen wir zunächst $v_y = 0$, $t = 0$, dann ist $\int F_y\,dy < \frac{(\bar{F}_y t)^2}{2m}$, wo der Mittelwert von F_y, genommen in einem Abstand von etwa $\frac{1}{6}d$ von der Polschuhkante, ist. Setzen wir auch $\bar{F}_y = p\bar{F}_x$, dann ist

$$\frac{(\bar{F}_y t)^2}{2m} = \frac{p^2\bar{F}_x^2 x^2}{2m v_0^2\cos^2\Theta} = \frac{p^2\mu^2(H-H_0)^2}{2m v_0^2\cos^2\Theta}$$

$$\mu(H-H_0) - \frac{p^2\mu^2(H-H_0)^2}{4E_0\cos^2\Theta} = \mu(H-H_0)\left(1 - \frac{p^2\mu(H-H_0)}{4E\cos^2\Theta}\right).$$

Durch eine einfache Rechnung kann man zeigen, daß in einer Entfernung von $\frac{1}{6}d$ p etwa $\frac{1}{6}$ ist und mit größeren Entfernungen sehr rasch kleiner wird. p^2 und $\cos^2\Theta$ sind nahe gleich groß und der Fehler liegt unterhalb $^1/_{10}\,\%$. Wenn der Strahl schräg läuft, muß man auch $\bar{F}_y\Delta y$ addieren. Geometrische Betrachtungen zeigen, daß Δy etwa $\frac{1}{40}\Delta x$ ist. Dann wird $\bar{F}_y\Delta y = \frac{1}{40}p\bar{F}_x\Delta x$. Dazu ist jedoch zu bemerken, daß p noch kleiner ist als im obigen Falle.

** Hier war angenommen, daß eine Beeinflussung des Strahles zwischen Ofenspalt und Abbildespalt nicht stattfindet. Anderenfalls ist dieser Effekt leicht zu korrigieren.

Hierbei ist angenommen, daß der Auffänger sich noch im homogenen Felde befindet. Wenn der Strahl beim Austritt aus dem Felde einen Winkel von 90^0 mit der Polschuhkante bildet, so ändert sich seine Richtung nicht. Es sind also die Formeln (12) und (13) unverändert anwendbar. Natürlich ist der Mittelwert so zu bilden, als ob das homogene Feld bis an den Auffänger heranreichte.

In (12) kommt nicht mehr ein Wert des homogenen Feldes vor, sondern der gemittelte Wert des Feldes über die Laufstrecke des Strahles*. Doch ist dieser Mittelwert nicht wesentlich schwieriger und mit derselben Genauigkeit zu messen.

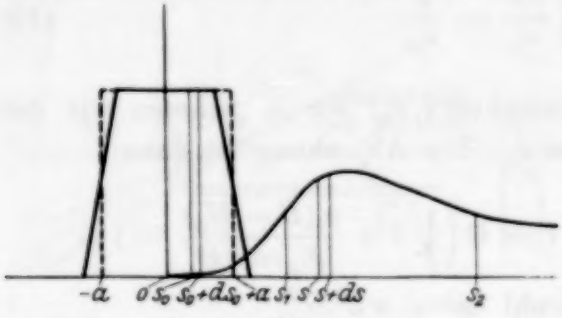


Fig. 4.

Für Messungen von elektrischen Momenten ist es am zweckmäßigsten, einen Kondensator aus parallelen Platten anzuwenden. Die Ablenkungsformeln sind dann dieselben, nur muß der mittlere Wert der Energie im elektrischen Felde an Stelle der magnetischen eingesetzt werden, z. B. $\frac{1}{2}\alpha\,(\overline{E^2 - E_0^2})$ anstatt $\mu\,(\overline{H - H_0})$ für den Fall, daß das elektrische Moment induziert ist (α ist die Polarisierbarkeit des Moleküls für statische Felder). Der Wert von $(\overline{E^2 - E_0^2})$ ist natürlich aus der Theorie des Plattenkondensators zu entnehmen.

---

* Die Mittelung ist über den Weg des unabgelenkten Strahles verstanden. Genau betrachtet, ist die Mittelung über den Weg des abgelenkten Strahles zu nehmen und ist für verschiedene Ablenkungen verschieden. Um die Größe des Fehlers in dieser Näherung zu schätzen, können wir mit (12) rechnen. Sei $\overline{H - H_0}$ der Mittelwert über den Weg des unabgelenkten Strahles, dann wird der Mittelwert über den Weg des abgelenkten Strahles

$$\frac{l\cos\Theta\,(\overline{H-H_0}) + \Delta_x H}{l\cos\Theta + \Delta_x} = \frac{l\cos\Theta\,(\overline{H-H_0}) + \Delta_x H}{l\cos\Theta}\left(1 - \frac{\Delta_x}{l\cos\Theta}\right)$$

$$= \overline{(H-H_0)} + \frac{\Delta_x}{l\cos\Theta}\,[H - \overline{(H-H_0)}]\,.$$

Daraus folgt

$$\Delta = \Delta + \frac{\Delta^2}{l\sin\Theta\cos\Theta}\left(\frac{H}{\overline{(H-H_0)}} - 1\right). \qquad (13)$$

Der angezogene Strahl ist etwas mehr abgelenkt als der entsprechende abgestoßene Strahl.

Intensitätsverteilung. Die Intensitätsverteilung im abgelenkten Strahle läßt sich nach der in U. z. M. Nr. 5* angegebenen Methode ausrechnen.

Betrachten wir zunächst Moleküle, die von dem Element ds_0 (Fig. 4) an der Stelle s_0 im unabgelenkten Strahle um eine Distanz s' bis an das Element ds an der Stelle s abgelenkt sind. Die Ablenkung ist eine Funktion von μ und E. Bei einer Sorte Moleküle von gegebenem μ_i mit den a priori Wahrscheinlichkeiten w_i (z. B. Na, $w_i = \frac{1}{2}$) wird diese Zahl

$$dn = w_i J_0 ds_0 e^{-\frac{v_{s'}^2}{\alpha^2}} \frac{2 v_{s'}^3 dv_{s'}}{\alpha^4} = w_i J_0 ds_0 e^{-\frac{E_{s'}}{E_\alpha}} \frac{E_{s'} dE_{s'}}{E_\alpha^2}, \quad (14)$$

wo α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist. Die Intensität an der Stelle s ($s = s' + s_0$, $ds = ds' = -ds_0$) ist

$$J = \frac{dn}{ds} = w_i J_0 ds_0 e^{-\frac{E_{s'}}{E_\alpha}} \frac{E_{s'}}{E_\alpha^2} \frac{dE_{s'}}{ds} = -w_i J_0 e^{-\frac{E_{s'}}{E_\alpha}} \frac{E_{s'} dE_{s'}}{E_\alpha^2}. \quad (15)$$

Da s' eine Funktion von E ist und umgekehrt [$E = f(s')$], kann man (15) sofort nach ds' über die Breite des unabgelenkten Strahles integrieren. Für den einfachen Fall, daß J_0 konstant von $-a$ bis $+a$ ist, ergibt sich

$$J = w_i J_0 \left[e^{-y}(y+1)\right]_{\frac{f(s-a)}{f(s_\alpha)}}^{\frac{f(s+a)}{f(s_\alpha)}} \quad s > a, \quad (16)$$

$$J = w_i J_0 \left(\left[e^{-y}(y+1)\right]_{\frac{f(s-a)}{f(s_\alpha)}}^{\frac{f(s+a)}{f(s_\alpha)}} + \left[e^{-y}(y+1)\right]_{\frac{f(\infty)}{f(s_\alpha)}}^{\frac{f(s+a)}{f(s_\alpha)}} \right) s < a. \quad (17)$$

Nach (12) ist, näherungsweise entwickelt:

$$y_{\pm a} = \frac{s_\alpha}{s \pm a} \left(1 + \frac{(s_\alpha - s \mp a)}{2 l \sin\Theta \cos\Theta}\right). \quad (18)$$

Und nach der strengeren Formel (13) sind die Werte s_α, s und a zu ersetzen durch s_α^+, s^+ und a^+, wo

$$s_\alpha^+ = s_\alpha (1 \pm k s_\alpha),$$
$$s^+ = s(1 \pm k s), \quad a^+ = a(1 \pm k a),$$
$$k = \left(\frac{H}{(H - H_0)} - 1\right) \frac{1}{l \sin\Theta \cos\Theta}.$$

Das Vorzeichen ist + für angezogene und — für abgestoßene Moleküle.

* O. Stern, ZS. f. Phys. **41**, 563, 1927.

Wenn es auf Messungen von nicht größerer Genauigkeit als 2 bis 3 % ankommt, wird in den meisten Fällen Formel (18) ohne den Teil in der Klammer genügen, wo s_α auch aus (12) ohne die Klammer berechnet werden kann.

Weiteres über die Auswertung von Aufspaltungsbildern nach der Niederschlagsmethode siehe U. z. M. Nr. 5.

Experimenteller Teil. Die beschriebene Ablenkungsmethode ist geprüft worden durch Messung des magnetischen Moments von Kalium.

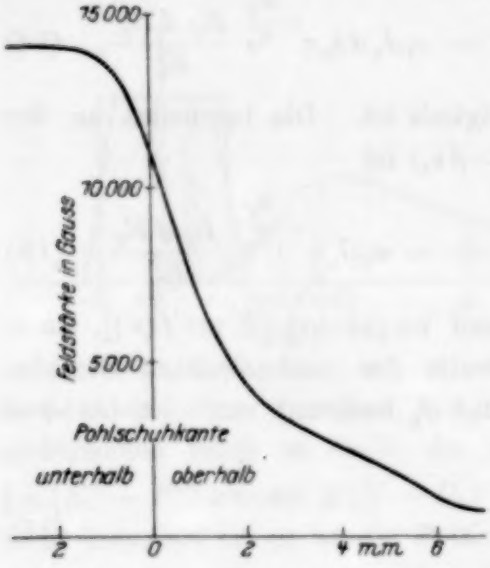


Fig. 5.

Als Magnet diente der kleine Hartmann-Braunsche Magnet. Der Magnet war mit flachen Polschuhen vom Querschnitt 5,4 × 2 cm² versehen. Bei 2,2 mm Zwischenraum und 3,5 Amp. lieferte er ein Feld von 14000 Gauß. Das Feld wurde mittels eines Wismutdrahts ausgemessen. Die Feldwerte in der Symmetrieebene sind in Fig. 5 eingezeichnet.

Im wesentlichen ist der Apparat (Fig. 6) derselbe wie in den früheren Versuchen mit den Alkalien (U. z. M. Nr. 9)*, so daß sich eine nähere Beschreibung erübrigt. Der einzige Unterschied gegenüber dem Taylorschen Apparat war der, daß Ofenraum und Auffangsraum nicht durch Messingröhrchen, sondern durch ein Messingstück 25 × 2,2 mm² verbunden waren (12, Fig. 6). Das Messingstück war von einem Kanal (1,7 × 3 mm² Querschnitt) durchbohrt, in dem der Strahl lief. Es diente gleichzeitig zum Auseinander halten der Polschuhe.

Nachdem der Apparat im Felde eingestellt war, wurde ein Strich parallel zur Polschuhkante auf das Messingstück gemacht. Die Spalte waren so justiert, daß der Strahl parallel zu der Kante des Messingstücks lief. Der Winkel zwischen der Kante und diesem Strich ergab den Winkel Θ.

Der Verlauf der Versuche war der gleiche wie bei den anderen Versuchen mit Kalium (l. c.). Es muß nun bemerkt werden, daß infolge

* J. B. Taylor, ZS. f. Phys. **52**, 846, 1928.

der horizontalen Lage der Spalte dafür gesorgt werden mußte, daß der Auffangeschliff (18) auf konstanter Temperatur blieb, um Verschiebungen des Auffangebleches relativ zum Strahle infolge einer Längenänderung des Schliffes zu vermeiden.

Die Messungen ergaben für das magnetische Moment des Kaliumatoms ein Bohrsches Magneton innerhalb der angestrebten Genauigkeit

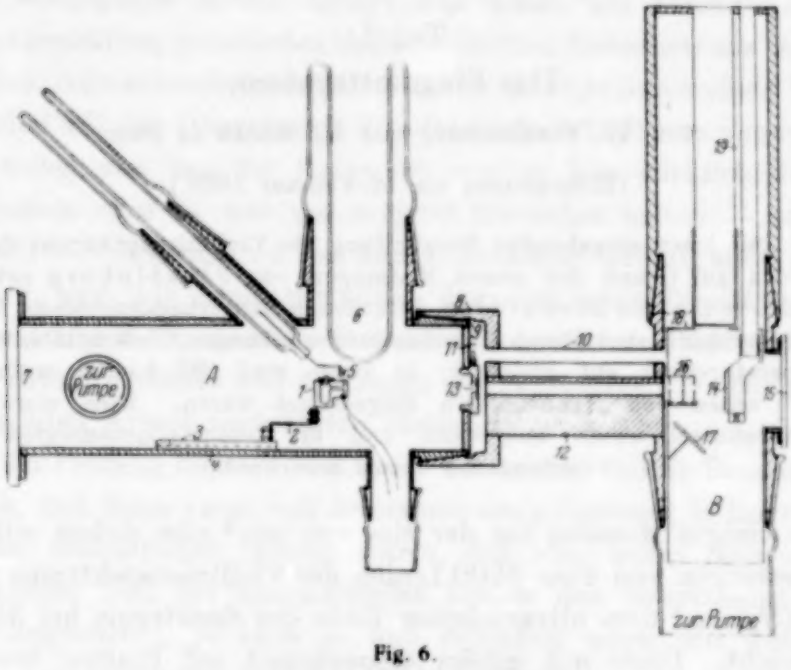


Fig. 6.

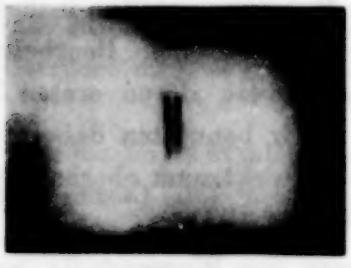


Fig. 7.

von etwa 5 %. Fig. 7 ist eine Photographie des Aufspaltungsbildes. Bemerkenswert ist die Geradlinigkeit der Striche, die nach den obigen Überlegungen zu erwarten war.

Herrn Prof. O. Stern möchte ich herzlich danken für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und für viele anregende und lehrreiche Unterhaltungen.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die Bandensysteme im Molekülspektrum des Wasserstoffs.

Teil I:

Das Singulettsystem.

Von **W. Finkelnburg** und **R. Mecke** in Bonn.

(Eingegangen am 14. Februar 1929.)

Als erster Teil einer eingehenden Bearbeitung des Viellinienspektrums des Wasserstoffs wurden auf Grund der neuen Messungen von Finkelnburg sowie Gale, Monk und Lee die von Richardson gefundenen Balmerbandensysteme bearbeitet. Vier Bandensysteme sind durch Kombinationsbeziehungen, Intensitätenwechselsatz und Temperatureffekt gut gesichert; in ihnen sind 383 Linien enthalten, von denen 146 schon von Richardson eingeordnet waren. Eine vierkonstantige Interpolationsformel wurde aufgestellt und die Dissoziationsenergien der verschiedenen Terme berechnet.

Vor einigen Monaten hat der eine von uns* eine Arbeit mit Wellenlängenmessungen von über 3600 Linien des Viellinienspektrums zwischen λ 4861 (H_β) und dem ultravioletten Ende des Spektrums bei 3314 Å.-E. veröffentlicht. Diese mit großer Genauigkeit auf Platten beachtlicher Dispersion ausgeführten Messungen sollten insbesondere auch die Möglichkeit einer endgültigen theoretischen Bearbeitung dieses verwickelten Spektrums schaffen, eine Arbeit, deren ersten Teil die vorliegende Veröffentlichung darstellt. Wir benutzten dabei für den in obiger Arbeit nicht enthaltenen Teil des Spektrums oberhalb 4861 Å.-E. die Messungen von Gale, Monk und Lee** (31).

Das Molekülspektrum des Wasserstoffs, wegen seines im Gegensatz zu den übrigen Bandenspektren fast strukturlosen Aussehens auch Viellinienspektrum genannt, hat bekanntlich lange allen Versuchen einer Deutung und Einordnung getrotzt, bis vor einigen Jahren Fulcher (30) und andere einzelne Bandengesetzmäßigkeiten auffanden und damit den Charakter des Viellinienspektrums als Molekülspektrum des Wasserstoffs sicherstellten. Richardson gelang es dann 1926 als erstem (75),

---

* W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **42**, 27, 1928.

** Die Zahlen in Klammern weisen auf die betreffende Nummer im Literaturverzeichnis der oben erwähnten Arbeit von Finkelnburg hin.

mit Einschluß der Fulcherbanden eine Reihe zusammengehöriger Bandensysteme aufzufinden, die er α-, β-, γ-, δ-, ε-Banden nannte, weil ihre Elektronensprünge sich durch eine der Balmerformel analoge Serienformel darstellen ließen. Diese vom Ultraroten bis zum Ultravioletten reichenden Bandensysteme haben alle denselben tiefsten Elektronenzustand, jedoch verschiedene angeregte Zustände.

Die vorliegende Arbeit bringt nun diese, auf Grund der neuen Messungen geprüften, geänderten und erweiterten, bisher nur aus Q-Zweigen bestehenden Balmerbandensysteme, die von Richardson einer $^3P - {}^3S$-Kombination mit den Übergängen $3 \to 2\,(\alpha)$, $4 \to 2\,(\beta)$ usw. zugeschrieben werden, wobei von uns die Frage, ob wir es hier wirklich mit einem Triplettsystem oder — wie wir es jetzt für sicher halten — mit einem Singulett-$^1P - {}^1S$-System zu tun haben, in dieser Arbeit noch offen gelassen wird, weil wir durch Mitteilung des wirklichen Triplettsystems in der folgenden Arbeit unserem Beweis eine größere Überzeugungskraft geben möchten. Ebenso soll die Frage der zugehörigen P- und R-Zweige einer folgenden Arbeit vorbehalten bleiben*.

Bei der Prüfung dieser von Richardson mitgeteilten Bandensysteme ergab sich, daß diese zwar, mit Ausnahme des ε-Systems, in ihrem großen Aufbau im wesentlichen richtig waren, daß aber außer beim α-System nur ein kleiner Teil der eingeordneten Linien den betreffenden Banden wirklich angehörten, ja beim γ- und δ-System sogar ein wesentlicher Teil des Kantenschemas völlig geändert werden mußte, während eine Realität des ε-Systems trotz aller Versuche nicht nachgewiesen werden konnte, vielleicht wegen seiner ungünstigen Lage im kontinuierlichen Wasserstoffspektrum.

Die ganze Arbeit wurde im wesentlichen mit Hilfe der Kombinationsbeziehungen (siehe unten) durchgeführt, da sich schon bald herausstellte, daß von einer Konstanz der zweiten Differenzen der Wellenzahlen, d. h. von einer strengen Parabelform der Zweige, bei diesem Spektrum nicht die Rede sein kann und somit dieses sonst oft benutzte Kriterium der Richtigkeit der Bandenordnung wegfiel. Neben der strengen Gültigkeit der Kombinationsbeziehungen wurde als Kriterium der richtigen Einordnung der Intensitätenwechselsatz von Mecke,

---

* Anm. b. d. Korr. Da dieselben für die α- und β-Banden inzwischen in zwei neuen Arbeiten von Sandemann (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **49**, 48, 1929) und von Richardson und Das (Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 688, 1929) mitgeteilt worden sind, so ist diese Ergänzung von uns zugunsten des Triplettsystems zurückgestellt worden.

der ja bei jedem symmetrischen Molekül erfüllt ist *, herangezogen. Er leistete gute Dienste und bewies seine Gültigkeit in klarster Weise. Eine weitere Hilfe bei der Einordnung war die von Finkelnburg durchgeführte Klasseneinteilung der Linien. Es hat sich bei der Einordnung deutlich herausgestellt, daß die Linien der Klasse III den niedrigen Rotationszuständen, also den Anfängen der Zweige, die der Klasse II den mittleren und die der Klasse I den höheren Rotationszuständen, also den Enden der Zweige angehören, was die damals aus Vorsicht noch offen gelassene Frage nach der Deutung der Klassen klar dahin beantwortet, daß in erster Linie der Temperatureffekt der Linien verschiedener Rotationszustände für die Klasseneinteilung maßgebend war. Diese ist also eine neue Bestätigung der Tatsache, daß sich mit steigender Temperatur das Intensitätsmaximum in den Banden vom Anfang nach dem Ende zu verschiebt.

Die verwendeten Kombinationsbeziehungen waren die folgenden: Für die Q-Zweige, mit denen wir es bei den untersuchten Systemen ausschließlich zu tun haben, gilt bekanntlich der Ansatz:

$$Q(m) = \nu_0 + F'(n', m) - F''(n'', m),$$

wobei ν_0 die innerhalb eines Bandensystems konstante Elektronenenergie bedeutet und in $F'(n', m)$ und $F''(n'', m)$ die Schwingungs- und Rotationsenergien des Anfangs- bzw. Endzustandes zusammengefaßt sind. Schreibt man nun diesen Ansatz für zwei Q-Zweige mit gleichem n', aber verschiedenem n'' (n'' und $n''+1$) und bildet die Differenz, so erhält man die Kernschwingung des Endzustandes als Funktion von m isoliert:

$$\begin{aligned} Q_n(m) &= \nu_0 + F'(n', m) - F''(n'', m) \\ Q_{n+1}(m) &= \nu_0 + F'(n', m) - F''(n''+1, m) \\ \hline Q_n(m) - Q_{n+1}(m) &= F''(n''+1, m) - F''(n'', m). \end{aligned}$$

Angenähert läßt sich diese Differenz darstellen durch den Ausdruck

$$Q_n(m) - Q_{n+1}(m) = a'' - 2b''n + \alpha B m^2,$$

wo a, b, B und α die üblichen Bezeichnungen für die Bandenkonstanten sind. Entsprechendes gilt dann auch für die Isolation des Anfangszustandes. Auf dieser Tatsache beruht die Anordnung des „Kantenschemas“ eines Bandensystems (siehe Tabelle 1), bei dem stets die horizontal stehenden Differenzen als die isolierten Kernschwingungszustände des tieferen Elektronenniveaus und die vertikalen Differenzen

* Siehe R. Mecke, ZS. f. Phys. **31**, 709, 1925; Phys. ZS. **25**, 597, 1924.

als die des höheren Niveaus untereinander gleich sein müssen. Die Kantenschemata werden zwar gewöhnlich nur für die Nullinien der Banden oder, wenn diese nicht bekannt sind, für die erste bekannte Linie aufgestellt, doch gilt dieses Gesetz der konstanten vertikalen und horizontalen Schwingungsdifferenzen im Schema, eben die obengenannten Kombinationsbeziehungen zwischen den einzelnen Bandenzweigen, ebenso auch für alle anderen Linien gleicher Rotationsquantenzahl, und zwar streng innerhalb der Meßgenauigkeit [siehe R. Mecke (54)]. Es wurde deshalb von uns für jede Rotationsquantenzahl m ein „Kantenschema" aufgestellt und die Übereinstimmung der Schwingungsdifferenzen geprüft. Diese mühselige Arbeit der Nachprüfung und Erweiterung der einzelnen Zweige bis zum letzten erreichbaren gesicherten Gliede erschien uns deshalb wertvoll, weil nur auf diese Weise eine Sicherheit darüber erlangt werden kann, welche Linien endgültig eingeordnet sind und damit für jede weitere Arbeit außer Betracht gelassen werden können. Letzteres gilt jedoch nur unter der Bedingung, daß die betreffende Linie einfach ist und nicht etwa eine Überlagerung zweier Linien, ein sogenanntes „blend" darstellt. Diese blends sind, wie in der erwähnten Arbeit ausdrücklich ausgeführt, in recht großer Zahl im Spektrum vorhanden; sie verraten sich außer durch ihr meist etwas verbreitertes Aussehen besonders durch eine zu große Intensität der betreffenden Linie in der Bande, auch stimmen wegen des meist etwas verschobenen Schwerpunkts der blends die Kombinationsbeziehungen in diesen Fällen nicht genau. Erwähnt sei noch, daß die Verfasser von einer Erweiterung der einzelnen Banden lediglich durch Extrapolation ohne Sicherung durch Kombinationsbeziehungen abgesehen haben, weil bei der Ungültigkeit des Parabelgesetzes die Unsicherheit dieser Methode eine zu große zu sein schien.

Mit welcher Genauigkeit die Kombinationsbeziehungen erfüllt sein müssen, möge eine kurze Rechnung zeigen. In der Gegend von 4000 Å.-E. entspricht 0,1 Å.-E. ungefähr 0,6 ν. Finkelnburg rechnet nun für seine intensiven Linien einen mittleren Fehler von $\pm$ 0,005 Å.-E. aus; das entspricht also $\pm$ 0,03 ν für jede Linie. Da aber die Fehler der beiden Linien, deren Wellenzahldifferenz wir bilden, sich addieren können, darf die Abweichung der Schwingungsdifferenzen bei zwei intensiven Linien, von blends abgesehen, im Durchschnitt (weil wir mit dem mittleren und nicht dem maximalen Fehler rechnen!) nicht über 0,06 ν hinausgehen. Bei Kombinationen mit schwächeren Linien können wir etwa mit dem doppelten Fehler rechnen, während bei den auf der Platte nur mit größter Mühe meßbaren 00-Linien eine Abweichung von $\pm$ 0,3 ν durchaus möglich

ist. Ein Blick in die Tabellen der Kernschwingungsdifferenzen (siehe Tabelle 9) zeigt uns, daß die tatsächlichen Ergebnisse der Rechnung durchaus entsprechen, ja die Übereinstimmung teilweise eine wesentlich bessere ist. Die in Klammern gesetzten Differenzen entstehen durch Kombinationen mit blends oder von schwächsten und diffusen Linien. Selbstverständlich müssen, da Wellenlängen und Wellenzahlen einander umgekehrt proportional sind, die Differenzen im Roten wesentlich besser übereinstimmen als im Ultravioletten.

Neben diesen Kombinationsbeziehungen wurde, wie erwähnt, zur Sicherung der Einordnung der Wechselsatz herangezogen, der aussagt, daß bei symmetrischen Molekülen in den einzelnen Zweigen stets ein Wechsel von starken und schwachen Linien stattfinden muß. Ein Blick in die Tabellen der einzelnen Bandenzweige (siehe Tabelle 2, 4, 6 u. 8) zeigt uns in der Tat, daß die Linien der Rotationsquantenzahlen $m = 1, 3, 5, \ldots$ wesentlich stärker sind als die Linien mit $m = 2, 4, 6, \ldots$ Ausnahmen dieses Wechsels in der Bande zeigen stets blends an, die denn auch in vielen Fällen auf den Platten als solche festgestellt werden konnten.

Als drittes Kriterium der Richtigkeit unserer Systeme diente uns endlich der schon erwähnte Temperatureffekt (Klasseneinteilung von Finkelnburg), der fast stets, gerade auch bei den schwachen Banden, sehr schön erfüllt ist.

Wir glauben so, aus der guten Übereinstimmung aller Kriterien schließen zu können, daß unsere hier mitgeteilte Einordnung der Balmerbandensysteme mit großer Wahrscheinlichkeit die richtige ist, wenngleich es infolge der bei der großen Linienzahl möglichen zufälligen Übereinstimmungen schwer ist, eine unbedingte Garantie für die höheren und dadurch zugleich schwächeren Glieder zu übernehmen.

Im folgenden werden die Einzelheiten über die vier Bandensysteme angegeben, und zwar bringen wir zunächst für jedes System das Kantenschema für die Linie $m = 1$ und sodann die Tabellen für die einzelnen Zweige.

Da nun alle diese Banden den Endterm gemeinsam haben (2 S-Term), müssen dieselben Kernschwingungsfrequenzen in allen vier Systemen auftreten, ein weiteres, schon von Richardson benutztes Kriterium der richtigen Einordnung der Systeme als solcher. Wir stellen deshalb am Schluß die Kernschwingungsdifferenzen als Funktionen von m für alle vier Systeme gemeinsam in Tabellen zusammen. Bei der Mittel-

Tabelle 1. α-System.

n'	$n'' = 0$		1		2		3		4		5		6
0	16 611,43 *2 240,23*	*2521,0*	14 090,4 *2 240,2*										
1	18 851,66 *2 114,86*	*2521,07*	16 330,59 *2 114,85*	*2385,1*	13 945,5 *2 114,8*								
2	20 966,52 *1 993,48*	*2521,08*	18 445,44 *1 993,45*	*2385,13*	16 060,31 *1 993,59*	*2253,0*	13 807,3 *1 993,5*						
3	22 960,00	*2521,11*	20 438,89 *1 875,56*	*2384,99*	18 053,90 *1 875,41*	*2253,14*	15 800,76 *1 875,47*	*2123,8*	13 677,0 *1 875,4*				
4			22 314,45 *1 759,82*	*2385,14*	19 929,31 *1 760,10*	*2253,08*	17 676,23 *1 760,13*	*2123,86*	15 552,37 *1 760,11*	*1996,6*	13 555,8 *1 760,1*		
5			24 074,27 *1 646,50*	*2384,86*	21 689,41 *1 646,46*	*2253,05*	19 436,36 *1 646,74*	*2123,88*	17 312,48 *1 646,71*	*1996,57*	15 315,91 *1 646,72*	*1869,8*	13 446,1 *1 646,7*
6			25 720,77	*2384,90*	23 335,87	*2252,77*	21 083,10 *15 34,61*	*2123,91*	18 959,19	*1996,56*	16 962,63 *1 534,51*	*1869,79*	15 092,84 *1 534,45*
7							22 617,71				19 497,14	*1869,85*	16 627,29

Tabelle 2. α-System.

m	n' $n'' = 0,0$	0,1	1,0	1,1	1,2	2,0	2,1
1	16 611,43 (10)	14 090,4 (4)	18 851,66 (9)	16 330,59 (10)	13 945,5 (8)	20 966,52 (1)	18 445,44 (10)
2	16 596,37 (10)	14 081,8 (1)	18 830,58 (5)	16 316,05 (6)	13 937,2 (2)	20 939,48 (0)	18 425,06 (8)
3	16 573,94 (10)	14 069,1 (0)	18 799,23 (5)	16 294,37 (10)	13 924,7 (3)	20 899,78 (0)	18 394,77 (10)
4	16 544,31 (2)	—	—	16 265,75 (3)	—	20 847,87 (0)	18 354,75 (2)
5	16 507,71 (2)	—	—	16 230,41 (2)	—	20 783,67 (0)	18 305,25 (2a)
6	16 464,49 (0)	—	—	[16 188,5]	—	20 707,77 (0)	[18 246,4]
7	16 414,83 (0)	—	—	16 140,72 (0)	—	20 622,20 (00)	18 179,38 (1b)

α-System.

m	$n'n''$ = 2,2	2,3	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4
1	16 060,31 (10)	13 807,3 (6)	22 960,00 (0)	20 438,89 (4)	18 053,90 (10)	15 800,76 (10)	13 677,0 (5)
2	16 046,28 (7)	13 799,4 (2)	—	20 412,98 (1)	18 034,15 (7)	15 787,23 (5)	13 669,5 (1)
3	16 025,36 (10)	13 787,6 (2 *a*)	—	20 374,29 (1)	18 004,84 (8)	15 767,10 (7)	13 658,3 (1 *a*)
4	15 997,73 (2)	13 772,1 (00)	—	[20 324,0]	17 966,06 (4)	15 740,49 (1)	—
5	15 963,63 (2)	13 753,2 (2 *b*)	—	20 259,51 (1)	17 917,50 (3 *h*)	15 707,53 (1)	—
6	[15 923,0]	13 733,0 (1)	—	—	—	—	—
7	15 872,20 (1)	—	—	—	—	—	—

m	$n'n''$ = 4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	5.1	5,2
1	22 314,45 (1)	19 929,31 (1)	17 676,23 (9)	15 552,37 (10)	13 555,8 (3)	24 074,27 (2)	21 689,41 (0)
2	22 283,20 (00)	[19 904,9]	17 657,88 (3)	15 539,38 (3)	13 548,8 (0)	—	21 658,70 (0)
3	—	19 866,70 (1)	17 628,90 (4)	15 520,05 (3)	13 538,3 (1)	—	21 615,69 (00)
4	—	[19 814,8]	17 589,17 (3)	—	—	—	—
5	—	[19 748,8]	[17 539,0]	—	—	—	—
6	—	19 668,85 (1)	17 479,18 (2)	—	—	—	—

m	$n'n''$ = 5,3	5,4	5,5	5,6	6,1	6,2	6,3
1	19 436,36 (3)	17 312,48 (3)	15 315,91 (3)	13 446,1 (1)	25 720,77 (0)	23 335,87 (0)	21 083,10 (0)
2	19 411,89 (0)	17 294,13 (1)	15 303,52 (1)	13 439,5 (00)	—	23 300,62 (0)	21 053,78 (0)
3	—	17 266,82 (2)	15 285,11 (2)	13 430,2 (00)	—	23 246,37 (00)	21 008,79 (00)
4	—	17 230,99 (1 *a h*)	—	—	—	—	—
5	—	17 186,00 (2)	—	—	—	—	—

m	$n'n''$ = 6,4	6,5	6,6	7,3	7,5	7,6
1	18 559,19 (3)	16 962,63 (1)	15 092,84 (2)	22 617,71 (00)	18 497,14 (3)	16 627,29 (1)
2	18 935,50 (0)	16 944,94 (0)	15 081,07 (0 *d*)	22 582,42 (0)	—	16 611,43 (10)
3	18 900,25 (1 *a*)	16 918,46 (0)	15 063,45 (0 *h*)	—	—	16 584,72 (10)

bildung wurden dabei, um der erwähnten Abnahme der Genauigkeit vom Roten zum Violett und der Verschiedenheit der Intensität der Systeme Rechnung zu tragen, den Differenzen des α-Systems das Gewicht 3, denen des β-Systems das Gewicht 2 und denen des γ- und δ-Systems das Gewicht 1 beigelegt.

Das α-System.

Dieses System, das die ersten aufgefundenen Banden im ganzen Spektrum, die Fulcherbanden, enthält, ist das weitaus intensivste der vier Systeme, gehören doch die ersten Glieder der Mitteldiagonale und der beiden ersten Seitendiagonalen im Kantenschema zu den intensivsten Linien des Spektrums überhaupt. Die Kombinationsbeziehungen stimmen außerordentlich gut. Die geringe Gliederzahl der Zweige — meist eine geringere als im folgenden, weit schwächeren β-System — erklärt sich bei der raschen Intensitätsabnahme in der einzelnen Bande aus der Tatsache, daß im roten Gebiet von Gale, Monk und Lee eine große Zahl der schwächsten Linien nicht erfaßt werden konnte. Der Wechselsatz stimmt gut, wenn man noch den Einfluß des Temperaturfaktors auf die Intensität der Bande berücksichtigt, durch die die Intensität von $m = 3$ oft kleiner als die von $m = 2$ sein kann. Bei den schwächsten Linien sind Intensitätsschätzungen stets schwierig, so daß hier eine strenge Gültigkeit nicht erwartet werden kann. Dies gilt selbstverständlich für alle vier Systeme gleichmäßig.

Im ganzen fanden wir im α-System 120 Linien, von denen 71 schon von Richardson eingeordnet waren. Von den 34 Q-Zweigen konnten 12 neu gefunden werden. Alles weitere ergeben die Tabellen.

Das β-System.

Im β-System fanden wir 129 Linien, von denen 49 schon von Richardson eingeordnet worden waren. Von den 27 Banden konnten neun neu gefunden werden. Die Intensität des Systems ist mit Ausnahme der 0,0- und 1,1-Banden schon eine recht geringe, so daß eine Anzahl von blends bei Durchmusterung der Tabellen sofort ins Auge fällt. Der Aufbau des Systems ist in allen wesentlichen Punkten der von Richardson geblieben, indes nach jeder Richtung erweitert worden. Kombinationsbeziehungen, Wechselsatz und Temperatureffekt stimmen sehr befriedigend, so daß das System als gut gesichert bezeichnet werden darf.

Tabelle 3. β-System.

n'	$n''=0$		1		2		3		4		5		6
0	22 263,25	*2521,03*	19 742,22	*(2384,58)*	17 357,64	*2253,1*	15 104,5						
	2 209,47		*2 209,59*		*(2 209,12)*		*2 209,3*						
1	24 472,72	*2520,91*	21 951,81	*2385,05*	19 566,76	*2253,0*	17 313,8						
	2 084,18		*2 083,88*		*2 083,81*		*2 083,7*						
2	26 556,90	*2521,21*	24 035,69	*2385,12*	21 650,57	*2253,07*	19 397,50	*2123,69*	17 273,81				
			1 962,07		*1 962,14*		*1 962,09*		*1 961,93*				
3			25 997,76	*2385,05*	23 612,71	*2253,12*	21 359,59	*2123,85*	19 235,74	*(1996,04)*	17 239,70		
					(1 842,60)		*1 843,14*		*1 843,07*		*1 843,57*		
4					25 455,31	*(2252,58)*	23 202,73	*2123,92*	21 078,81	*1996,54*	19 082,27	*1870,26*	17 212,01
							1 723,31		*(1 724,02)*		*1 723,60*		*1 723,49*
5							24 926,04	*(2123,21)*	22 802,83	*(1996,96)*	20 805,87	*1870,37*	18 935,50

Tabelle 4. β-System.

m	$n'n''=0,0$	0,1	0,2	0,3	1,0	1,1	1,2
1	22 263,25 (9)	19 742,22 (6)	17 357,64 (6)	[15 104,5]	24 472,72 (1)	21 951,81 (5)	19 566,76 (4)
2	22 247,21 (5)	19 732,69 (0)	[17 354,0]	15 107,23 (0)	24 450,92 (1)	21 936,12 (3)	19 557,39 (1)
3	22 223,31 (6)	19 718,44 (0)	17 347,97 (3)	—	24 417,94 (2)	21 913,01 (5)	19 543,59 (2 *h*)
4	22 191,73 (3)	[19 699,0]	17 341,26 (1)	—	24 375,28 (0)	21 882,35 (3)	19 525,33 (0 *a*)
5	22 152,64 (6)	19 674,02 (2)	17 331,51 (0)	—	24 323,33 (2)	21 844,37 (4)	19 502,30 (*r*)
6	22 106,37 (3)	19 644,35 (0)	17 318,03 (0)	—	24 261,21 (0)	21 799,37 (2)	—
7	22 051,41 (0)	19 608,23 (*r*)	—	—	24 189,52 (00)	21 746,25 (4)	—
8	—	—	—	—	24 107,55 (0)	21 685,29 (0)	—
9	—	—	—	—	24 015,85 (00)	21 616,47 (0)	—
10	—	—	—	—	23 915,01 (00)	21 539,70 (0)	—
11	—	—	—	—	—	21 454,97 (00)	—

β-System.

m	$n'n''=1{,}3$	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	3,1
1	[17 313,8]	26 556,90 (00)	24 035,69 (5)	21 650,57 (3)	19 397,50 (6)	17 273,81 (0)	25 997,76 (0)
2	17 311,08 (9)	26 528,79 (00)	24 014,32 (1)	21 635,46 (2)	19 388,51 (1)	[17 270,2]	25 971,32 (3)
3	—	[26 486,8]	23 981,97 (1)	21 612,55 (0)	19 375,09 (2)	17 266,82 (2)	25 930,11 (0)
4	—	26 435,63 (0)	23 942,95 (0/1)	21 585,42 (4)	19 359,98 (0)	17 261,34 (0)	25 877,97 (6)
5	—	26 368,02 (7)	23 889,31 (0/1)	21 547,32 (0)	—	—	—
6	—	26 287,41 (6)	23 825,89 (0)	21 499,38 (0)	—	—	—
7	—	26 194,74 (00)	23 751,78 (00)	21 445,05 (00)	—	—	—

m	$n'n''=3{,}2$	3,3	3,4	3,5	4,2	4,3	4,4
1	23 612,71 (3)	21 359,59 (5)	19 235,74 (4)	17 239,70 (2)	25 455,31 (0)	23 202,73 (0)	21 078,81 (4)
2	23 591,95 (1)	21 344,93 (1)	19 226,51 (4)	17 236,02 (0)	[25 429,6]	23 182,64 (0)	21 064,31 (0)
3	23 560,91 (1)	21 323,11 (2)	19 214,26 (1)	17 233,19 (2)	25 390,33 (1)	23 152,34 (1)	21 043,21 (0)
4	23 520,62 (00)	21 295,10 (00)	[19 198,5]	17 229,24 (0)	[25 338,5]	23 113,02 (00)	21 016,43 (3)
5	23 467,51 (0)	21 257,98 (0)	19 176,94 (1)	17 222,72 (2)	25 273,43 (00)	23 063,39 (00)	20 982,68 (0)
6	23 404,27 (0)	21 214,99 (0)	19 152,26 (0)	—	—	23 004,64 (0)	20 942,01 (00)
7	—	—	—	—	—	22 937,06 (00)	20 894,83 (00)

m	$n'n''=4{,}5$	4,6	5,3	5,4	5,5	5,6
1	19 082,27 (4)	17 212,01 (1)	24 926,04 (1)	22 802,83 (1)	20 805,87 (0)	18 935,50 (0)
2	19 073,98 (1)	—	24 899,40 (0)	[22 781,6]	20 791,29 (00)	—
3	19 061,81 (1)	—	24 858,36 (00)	22 750,17 (0)	20 769,50 (00)	—

γ- und δ-System.

Die Einordnung dieser beiden Systeme hat uns recht erhebliche Schwierigkeiten gemacht, die im wesentlichen durch die außerordentlich geringe Intensität beider Systeme bedingt waren, d. h. durch das Fehlen irgend einer, ihrer Intensität nach auch nur einigermaßen gesicherten Bande. Beide Bandensysteme weichen in wesentlichen Punkten von der Einordnung Richardsons, dem die Messungen zahlreicher schwacher Linien noch fehlten, ab, sind aber durch Kombinationsbeziehungen, Wechselsatz und Temperatureffekt so weit gesichert, daß wir sie größtenteils für richtig halten müssen.

Das γ-System besteht aus 16 Banden mit 59 Linien, von denen 13 Linien schon von Richardson eingeordnet waren, das δ-System aus 14 Banden mit 75 Linien, von denen Richardson 13 Linien eingeordnet hatte.

Alle vier Bandensysteme zeigen deutlichen Gruppencharakter, d. h. Auftreten der intensivsten Banden auf der Mitteldiagonale des Kantenschemas, wie das bei dem geringen Unterschied der Kernschwingungen des Anfangs- und Endzustands auch sein mußte. Der beim δ-System scheinbar vorherrschende Reihencharakter mit Bevorzugung der Horizontalreihen ist nur durch das Fehlen von Banden unterhalb λ 3000 Å.-E. vorgetäuscht.

Daß das ε-System von uns nicht nachgewiesen werden konnte, wurde schon erwähnt.

Da die in den nachstehenden Tabellen zusammengestellten Kernschwingungsdifferenzen* jetzt recht sicher festliegen, können wir nun auch eine Interpolationsformel für die Kernschwingungsfrequenzen aufstellen, die wir in der letzten Tabelle bringen. Da uns die Extrapolation auf die Nullinie noch zu unsicher erschien, solange die Termdeutung noch nicht sicher festliegt, stellten wir die Formel für die Linie $m = 1$ auf. Es stellte sich dabei heraus, daß die zweikonstantige Formel nicht ausreicht; wir haben sie desbalb bis zum biquadratischen Gliede erweitert, wobei die höheren Konstanten selbstverständlich nur den Charakter von Interpolationskonstanten haben. Die Formel ist für ganzzahlige m-Werte aufgestellt.

Diese Formel gestattet nun auch eine allerdings rohe Abschätzung der Dissoziationsenergien der einzelnen Terme. Die graphische Extra-

* Es sind aus Raumersparnisgründen nur die des gemeinsamen $2\,{}^1S$-Endzustandes ausführlich mitgeteilt worden.

Tabelle 5. γ-System.

n'	$n''=0$	1	2	3	4	5	6
0	24 839,20 *2520,74*	22 318,46					
		2 190,70					
1		24 509,16 *2384,91*	22 124,25				
			2 073,24				
2			24 197,49 *2253,10*	21 944,39 *2124,03*	19 820,36		
			1 960,30	*1 959,94*	*1 960,13*		
3			26 157,79 *2253,46*	23 904,33 *2123,84*	21 780,49		
				1 848,02	*1 847,99*		
4				25 752,35 *2123,91*	23 628,44 *1996,34*	21 632,10	
					1 756,85	*1 757,06*	
5					25 385,29 *1996,13*	23 389,16 *1869,99*	21 519,17

Tabelle 6. γ-System.

m	$n'\,n''=0,0$	0,1	1,1	1,2	2,2	2,3	2,4	3,2
1	24 839,20 (2)	22 318,46 (1)	24 509,16 (1)	22 124,25 (2)	24 197,49 (2)	21 922,39 (0)	19 820,36 (1)	26 157,79 (1)
2	24 823,06 (3)	22 308,87 (2)	24 493,53 (0)	22 114,65 (0)	24 181,40 (00)	21 934,15 (00)	—	26 134,51 (0 1)
3	24 798,47 (2)	22 293,62 (00)	24 472,72 (1)	22 103,10 (0 1)	24 158,09 (1)	21 920,58 (1)	—	26 102,48 (00)
4	24 765,68 (0)	22 272,56 (3)	24 442,38 (0)	22 084,99 (00)	24 128,20 (0)	21 902,20 (00)	—	—
5	24 724,90 (00)	—	24 408,59 (0)	22 066,49 (1)	—	—	—	—

m	$n'\,n''=3,3$	3,4	4,3	4,4	4,5	5,4	5,5	5,6
1	23 904,33 (4)	21 780,49 (0 1)	25 752,35 (00)	23 628,44 (0)	21 632,10 (00)	25 385,29 (0)	23 389,16 (00)	21 519,17 (00)
2	23 887,92 (0 1)	21 770,01 (0)	[25 729,5]	23 610,94 (00)	21 620,57 (00)	25 364,07 (00)	23 373,82 (0)	21 509,43 (00)
3	23 864,64 (0)	21 756,07 (1)	25 697,56 (0)	23 588,48 (0)	21 607,22 (1)	25 331,64 (00)	23 350,41 (0)	21 495,89 (00)
4	23 834,80 (0)	21 738,57 (0)	—	—	21 592,81 (0)	—	—	—
5	23 798,35 (0)	21 717,25 (00)	—	—	—	—	—	—

Tabelle 7. δ-System.

n'	$n''=0$		1		2		3		4		5
0	26 224,34	*2520,72*	23 703,62	*2384,95*	21 318,67	(*2253,53*)	19 065,14	*2124,15*	16 940,99		
			2 172,71		*2 172,58*		*2 172,70*				
1			25 876,33	*2385,08*	23 491,25	(*2253,41*)	21 237,84				
					2 069,38		*2 069,99*				
2					25 560,63	*2252,80*	23 307,83	*2124,16*	21 183,67		
							1 968,30		*1 968,67*		
3							25 276,13	*2123,79*	23 152,34	*1995,80*	21 156,54

Tabelle 8. δ-System.

m	$n'n''=0,0$	0,1	0,2	0,3	0,4	1,1	1,2
1	26 224,34 (1)	23 703,62 (0)	21 318,67 (00)	19 065,14 (2)	16 940,99 (1)	25 876,33 (1)	23 491,25 (0)
2	26 207,88 (00)	23 692,91 (1)	21 313,43 (00)	[19 066,6]	[16 948,2]	25 859,10 (1)	23 480,74 (0)
3	26 183,08 (1)	23 677,92 (3)	21 307,54 (0)	19 069,85 (1)	16 961,25 (0)	25 838,99 (0/1)	23 466,38 (0)
4	26 149,84 (0)	23 657,24 (00)	21 299,47 (0)	—	16 976,03 (5)	[25 804,2]	23 446,67 (00)
5	26 107,96 (2)	23 629,80 (0)	21 287,65 (00)	—	16 996,32 (1)	25 767,73 (1)	23 425,79 (0)
6	26 058,40 (3)	23 597,17 (0)	[21 270,5]	—	—	25 720,77 (0)	—
7	26 000,48 (0)	23 557,26 (0)	21 250,66 (00)	—	—	—	—

m	$n'n''=1,3$	2,2	2,3	2,4	3,3	3,4	3,5
1	21 237,84 (0)	25 560,63 (0)	23 307,83 (0)	21 183,67 (1)	25 276,13 (2)	23 152,34 (0/1)	21 156,54 (0)
2	21 233,91 (0)	25 542,37 (0)	23 295,09 (00)	21 177,12 (00)	25 262,11 (0)	23 144,20 (00)	[21 153,7]
3	21 229,46 (3)	25 516,37 (4)	23 278,40 (0)	[21 169,9]	25 240,38 (0/1)	23 132,07 (00)	21 150,70 (00)
4	21 220,70 (6)	25 481,64 (0)	[23 256,0]	21 158,91 (4)	25 210,90 (0)	23 114,58 (00)	21 145,53 (0)
5	21 215,99 (00)	25 439,28 (0/1)	[23 229,5]	21 148,22 (0)	25 172,62 (2)	23 091,60 (00)	—
6	21 204,94 (00)	25 388,55 (00)	23 198,97 (00)	21 135,77 (00)	25 128,37 (0/1)	23 065,61 (00)	—
7	—	25 330,19 (00)	—	21 119,69 (00)	25 073,13 (0)	—	—
8	—	—	—	—	25 012,10 (0)	—	—

Tabelle 9.

Kernschwingungsdifferenzen.

$n'.0 - n'.1 = \Delta\nu(m)$.

$m =$	1	2	3	4	5	6	7
α-System							
0,0—0,1	2521,0	2514,6	2504,8	—	—	—	—
1,0—1,1	2521,07	2514,53	2504,86	—	—	—	—
2,0—2,1	2521,08	2514,42	2505,01	2493,12	(2478,42)	—	(2442,82)
3,0—3,1	2521,11	—	—	—	—	—	—
β-System							
0,0—0,1	2521,03	2514,52	2504,87	—	2478,62	2462,02	2443,18
1,0—1,1	2520,91	2514,80	2504,93	2492,93	2478,96	2461,84	2443,27
2,0—2,1	2521,21	2514,47	—	2492,68	2478,71	(2461,52)	2442,96
γ-System							
0,0—0,1	2520,74	(2514,19)	2504,85	2493,12	—	—	—
δ-System							
0,0—0,1	2520,72	(2514,97)	2505,16	(2492,60)	(2478,16)	(2461,23)	2443,22
	2521,02	2514,55	2504,91	2492,96	2478,77	2461,93	2443,15

Kernschwingungsdifferenzen.

$n'.1 - n'.2 = \Delta\nu(m)$.

$m =$	1	2	3	4	5	6	7
α-System							
1,1—1,2	2385,1	2378,9	2369,7	—	—	—	—
2,1—2,2	2385,13	2378,78	2369,41	2357,02	(2341,62)	—	(2307,18)
3,1—3,2	2384,99	2378,83	2369,45	—	2342,01	—	—
4,1—4,2	2385,14	—	—	—	—	—	—
5,1—5,2	2384,86	—	—	—	—	—	—
6,1—6,2	2384,90	—	—	—	—	—	—
β-System							
0,1—0,2	(2384,58)	—	(2370,47)	—	(2342,51)	2326,32	—
1,1—1,2	2385,05	2378,73	2369,42	—	2342,07	—	—
2,1—2,2	2385,12	2378,86	2369,42	2357,53	2341,99	2326,51	2306,73
3,1—3,2	2385,05	(2379,37)	2369,20	2357,35	—	—	—
γ-System							
1,1—1,2	2384,91	2378,88	2369,62	2357,39	2342,10	—	—
δ-System							
0,1—0,2	2384,95	(2379,48)	(2370,38)	(2357,77)	2342,15	—	2306,60
1,1—1,2	2385,08	(2378,36)	2369,61	—	2341,94	—	—
	2385,03	2378,83	2369,47	2357,28	2342,03	2326,41	2306,69

Kernschwingungsdifferenzen.
$n'.2 - n'.3 = \Delta\nu(m)$.

$m=$	1	2	3	4	5	6
α-System						
2,2—2,3	2253,0	2246,9	2237,8	2225,6	(2210,4)	—
3,2—3,3	2253,14	2246,92	2237,74	2225,57	2209,97	—
4,2—4,3	2253,08	—	2237,80	—	—	2189,67
5,2—5,3	2253,05	2246,84	—	—	—	—
6,2—6,3	2252,74	2246,84	2237,58	—	—	—
β-System						
0,2—0,3	—	2246,77	—	—	—	—
1,2—1,3	—	(2246,31)	—	—	—	—
2,2—2,3	2253,07	2246,95	2237,46	2225,44	—	—
3,2—3,3	2253,12	2247,02	2237,80	2225,52	2209,53	2189,28
4,2—4,3	(2252,58)	—	(2238,00)	—	2210,04	—
γ-System						
2,2—2,3	2253,10	2247,25	2237,51	(2226,00)	—	—
3,2—3,3	(2253,46)	2246,59	2237,84	—	—	—
δ-System						
0,2—0,3	(2253,53)	—	2237,69	—	—	—
1,2—1,3	(2253,41)	2246,83	(2236,92)	(2225,97)	2209,80	—
2,2—2,3	2252,80	2247,28	2237,97	—	—	2189,58
	2253,01	2246,90	2237,67	2225,54	2209,86	2189,53

Kernschwingungsdifferenzen.
$n'.3 - n'.4 = \Delta\nu(m)$.

$m=$	1	2	3	4	5	6	7
α-System							
3,3—3,4	2123,8	2117,7	2108,8	—	—	—	—
4,3—4,4	2123,86	(2118,50)	2108,85	—	—	—	—
5,3—5,4	2123,88	2117,76	—	—	—	—	—
6,3—6,4	2123,99	2118,28	2108,54	—	—	—	—
β-System							
2,3—2,4	2123,69	—	(2108,27)	2096,61	—	—	—
3,3—3,4	2123,85	(2118,42)	2108,85	—	2081,04	2062,73	—
4,3—4,4	2123,92	2118,33	2109,13	2096,59	2080,71	2062,63	—
5,3—5,4	(2123,21)	—	(2108,19)	—	—	—	—
γ-System							
2,3—2,4	2124,03	—	—	—	—	—	—
3,3—3,4	2123,84	2117,91	2108,57	2096,23	2081,10	—	—
4,3—4,4	2123,91	—	2109,08	—	—	—	2042,23
δ-System							
0,3—0,4	2124,15	—	2108,60	—	—	—	—
1,3—1,4	—	—	—	—	—	—	—
2,3—2,4	2124,16	2117,97	—	—	—	(2063,20)	—
3,3—3,4	2123,79	2117,91	—	2096,32	2081,02	2062,76	—
	2123,89	2117,97	2108,80	2096,49	2080,94	2062,70	2042,23

Kernschwingungsdifferenzen.
$n' . 4 - n' . 5 = \Delta\nu(m)$.

$m =$	1	2	3	4	5
α-System					
4,4—4,5	1996,6	1990,6	1981,7	—	—
5,4—5,5	1996,57	1990,61	1881,71	—	—
6,4—6,5	1996,56	1990,56	1981,79	—	—
β-System					
3,4—3,5	(1996,04)	1990,49	(1981,07)	—	1954,22
4,4—4,5	1996,54	1990,33	1981,40	—	—
5,4—5,5	(1996,96)	—	1981,67	—	—
γ-System					
4,4—4,5	1996,34	1990,37	(1981,26)	—	—
5,4—5,5	(1996,13)	1990,25	(1981,23)	—	—
δ-System					
3,4—3,5	(1995,80)	—	1981,37	1969,05	—
	1996,55	1990,50	1981,65	1969,05	1954,22

Kernschwingungsdifferenzen.
$n' . 5 - n' . 6 = \Delta\nu(m)$.

$m =$	1	2	3
α-System			
5,5—5,6	1869,8	1864,0	1854,9
6,5—6,6	1869,79	1863,87	1855,01
7,5—7,6	1869,85	—	—
β-System			
4,5—4,6	1870,26	—	—
5,5—5,6	1870,37	—	—
γ-System			
5,5—5,6	1869,99	1863,39	1854,52
	1869,97	1863,86	1854,89

polation der Formeln führt auf die in Spalte 7 angegebenen Werte für die Konvergenzstellen der Bandenzüge. Da wir annehmen können, daß der Zerfall des Moleküls hier in ein normales und für die einzelnen Anregungszustände in ein 3-, 4-, 5- und 6quantiges Wasserstoffatom vor sich geht, so erhalten wir durch Subtraktion der Frequenzen der Balmerlinien von den ν_k der vier angeregten Terme die Dissoziationsenerge des $2\,S$-Terms, die, wie Spalte 8 zeigt, in der erforderlichen Weise übereinstimmt. Setzen wir nach Richardson und Birge (8) für die Anregungsenergie dieses $2\,S$-Zustandes den Wert 95000 an und ziehen die

Anregungsenergie des bei dem Zerfall entstehenden zweiquantigen Atoms (82258) ab, so erhalten wir aus dem Durchschnittswert der Spalte 8 für die Dissoziationsenergie des Grundzustandes des Wasserstoffmoleküls den Wert $4{,}5 \pm 0{,}2$ Volt, der mit dem aus dem ultravioletten Spektrum bekannten, gesicherten Wert 4,35 Volt befriedigend übereinstimmt. Die Annahme des Zerfalls des Moleküls in der oben geschilderten Art erscheint also gerechtfertigt.

Von einer Darstellung der Bandenzweige durch Serienformeln haben wir aus den anfangs erwähnten Gründen zunächst abgesehen.

Term	ν_1	$+ a n$	$- b n^2$	$+ c n^3$	$- d n^4$	ν_k	D_2
$2S$ . . .	0	2590,61	70,47	0,927	0,0446	24 000	24 000
$3P(\alpha)$.	16 611,43	2304,44	65,02	0,847	0,0292	39 000	23 800
$4P(\beta)$.	22 263,25	2273,77	65,06	0,87	0,04	42 500	22 000
$5P(\gamma)$.	24 839,20	2250,7	60,8	(0,7)	(0,04)	45 600	22 600
$6P(\delta)$.	26 224,34	2172,6	54,0	(0,7)	(0,04)	49 100	(24 800)
							23 500

In der vorliegenden Arbeit sind also 383 Linien des Molekülspektrums des Wasserstoffs in vier Bandensysteme mit 91 Q-Zweigen eingeordnet worden. 146 dieser Linien hatte schon Richardson eingeordnet. Auffallend ist die geringe Intensität der meisten in unsere Schemata eingehenden Linien, so daß sich die Frage nach der Einordnung der großen Zahl der intensiven Linien des Spektrums erhebt. Einige weitere Bandensysteme, in denen ein großer Teil dieser intensiven Linien enthalten ist, sollen in einer folgenden Arbeit behandelt werden; sie bilden das Triplettsystem des Wasserstoffmoleküls.

Wir möchten endlich nicht unterlassen, dankbar zu erwähnen, daß uns zu den Arbeiten, besonders zu der vorhergehenden experimentellen des einen von uns, Mittel und Apparate der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in reichem Maße zur Verfügung standen.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, 8. Februar 1929.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Serien im Kryptonbogenspektrum.

Von **W. Gremmer** in Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1929.)

Es wird das Bogenspektrum des Kryptons photographiert und ausgemessen. Dabei wurden mit Hilfe konstanter Schwingungsdifferenzen Serien gefunden, die sich als Hauptserien nach Paschens Bezeichnung beim Neon als sp-Kombinationen bestimmen lassen. Das Spektrum des Kryptons zeigt einen ähnlichen Aufbau wie die schon bekannten Spektren von Neon und Argon. Es ist gelungen, $4s$- und $9p$-Folgen der $10p$-Terme aus den Kombinationen zu errechnen. Durch diese Terme konnten viele Linien des Spektrums gedeutet werden.

Nach einfachen theoretischen Betrachtungen müssen die Spektren der Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon in ihrem Aufbau gewisse Ähnlichkeiten zeigen. In der Tat sind nun zwischen den Spektren des Neons* und Argons** weitgehende Analogien gefunden worden. Es konnten in beiden Spektren nach Bezeichnung von Paschen $4s$-, $10p$- und $12d$-Folgen gedeutet werden; ferner wurde das Auftreten zweier verschiedener Seriengrenzen gezeigt.

In einer vorher erschienenen Arbeit des Verfassers*** ließen sich einige besonders starke Kryptonlinien als Kombinationen $1s_i - 2p_k$ ähnlich wie in den Spektren des Neons und Argons deuten. Außerdem konnten auch für das Spektrum des Kryptons zwei verschiedene Seriengrenzen nachgewiesen werden. Inzwischen ist es gelungen, weitere Glieder der Serien $1s_i - mp_k$ zu finden. Die bis jetzt gefundenen Ergebnisse werden in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt. Um leicht mit den bekannten Spektren der Edelgase Neon und Argon vergleichen zu können, ist die Termbezeichnung nach Paschen wie beim Neonspektrum gewählt.

§ 1. Da alle älteren Messungen des Kryptonspektrums ungenau und nur wenige Linien überhaupt als Kryptonlinien bekannt sind, in der älteren Literatur sind sehr viele Xenonlinien als Kryptonlinien

* F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919; **63**, 201, 1920.

** K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **37**, 238, 1926; **39**, 172, 1926; **40**, 839, 1927.

*** W. Gremmer, ebenda **50**, 716, 1928. — Daselbst führte ich 18 Linien an, die von Meissner und Paschen 1919 dem Neon zugeschrieben wurden, jedoch auf meinen Aufnahmen nicht vorhanden waren. Von neun dieser Linien (9399, 9368, 9345, 9234, 9105, 8958, 8937, 8822, 7528) hat Meissner 1924 festgestellt, daß sie nicht dem Neonspektrum angehören, sondern als Lymangeister zu deuten sind. (K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **73**, 643, 1924.)

geführt und umgekehrt, war eine Neuaufnahme und Neumessung des ganzen Spektrums erforderlich. Für diese Aufnahmen wurden ein Glas- und ein Quarzspektrograph und besonders das in einer vorhergehenden Arbeit beschriebene Konkavgitter von 4 m Krümmungsradius mit fester Aufstellung benutzt. Als Normalen beim Ausmessen des Spektrums dienten interferometrisch gemessene Kryptonlinien. Wo diese im Spektrum nicht in genügender Zahl vorhanden waren, wurde gegen Neonlinien gemessen. So sind z. B. alle Linien unterhalb 4000 Å.-E. in erster und zweiter Ordnung gegen Neon gemessen, da in diesem Gebiet keine und auch oberhalb 6500 Å.-E. nur zwei Kryptonlinien genauer bekannt sind.

Als Lichtquelle wurden meistens mit Krypton gefüllte kleine Geisslerröhren benutzt, die von Götze in Leipzig bezogen wurden. Röhren mit weiterer Kapillare und größeren Elektroden für einige besondere Aufnahmen habe ich selber mit Krypton gefüllt. Die kleinen Röhren von Götze konnten an einer Hochspannungsbatterie von 1600 Volt unter Vorschaltung entsprechender Silitwiderstände dauernd bis zu 15 mA belastet werden. Die Belichtungszeit für Aufnahmen am großen Gitter betrug 36 bis 60 Stunden.

Für die Aufnahmen wurden an Platten folgende Sorten benutzt, für violett: Agfa Extra Rapid und Ultra Special; für grün und gelb: Agfa Andresa-Platte; für rot und ultrarot mit Dicyanin A und mit Neocyanin sensibilisierte Schleussner-Gelbetikettplatten. Die so mit dem Gitter im äußersten Rot noch photographierte Linie ist 9751,75. Selbst mit dem Prismenapparat gelang es nicht, längere Wellenlängen zu photographieren.

§ 2. Betrachtet man das Spektrum des Kryptons in einem Spektroskop, so fällt neben den starken gelben und grünen Linien besonders eine starke Gruppe verschiedener Linien im Violetten auf, und es ist in Analogie mit den Spektren des Neons und Argons zu vermuten, daß diese violetten Linien sich als Kombinationen $1s_i - 3p_k$ deuten lassen müssen. In der Tat läßt sich nun im Violetten das Auslaufen der Hauptserien des Kryptonspektrums nachweisen. Die Anfangsglieder dieser Serien liegen zum großen Teil weit im Ultraroten.

Eine entsprechende Zuordnung der Terme des Bogenspektrums von Neon, Argon und Krypton mit denselben inneren Quantenzahlen gibt Tabelle 1.

Die Numerierung der Terme ist der Größe nach durchgeführt. Der Term p_1 beim Krypton ist noch nicht gefunden worden.

Tabelle 1.

j	0	1	0	2	1	2	1	2	3	1	1	0	1	2
Neon	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}	s_2	s_3	s_4	s_5
Argon . . .	p_1	p_2	p_5	p_3	p_4	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}	s_2	s_3	s_4	s_5
Krypton . .	p_1?	p_3	p_5	p_2	p_4	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}	s_2	s_3	s_4	s_5

Um die Größe der Terme absolut zu berechnen, ist die Berechnung der Grenze aus den beobachteten Linien mindestens einer Serie erforderlich. Man nimmt dazu zweckmäßig eine Serie, die möglichst einer Ritzformel folgt und eine genügende Anzahl beobachteter Linien hat und versucht diese Serie rechnerisch durch eine passende Serienformel darzustellen.

Nahezu einer Ritzformel folgen die Serien mit $m p_6$, $m p_8$ und $m p_9$. Genau ließen sich diese Folgen jedoch nicht in einer der bekannten Serienformeln darstellen, wie die Formel von Ritz $\sqrt{\frac{R}{T}} = m + a + \alpha T$ oder die von Hicks $\sqrt{\frac{R}{T}} = m + a + \frac{\beta}{m}$. Es wurde deshalb mit Benutzung einer Rydbergtabelle, in der $R_{Kr} = 109\,737{,}1\ \mathrm{cm}^{-1}$ gesetzt wurde, für jede der Differenzen der Termfolgen $m p_6$, $m p_8$ und $m p_9$ die Grenze s_5 errechnet. Es ergaben die Differenzen der Folge:

$m p_6$	$s_5 = 329\,45{,}67$
$m p_8$	$s_5 = 329\,44{,}98$
$m p_9$	$s_5 = 329\,48{,}51$

Der Mittelwert ist $s_5 = 329\,46{,}39\ \mathrm{cm}^{-1}$. Dieser Betrag dürfte bis auf 4,00 Einheiten sicher sein. An diesen Wert sind alle anderen Terme des Kryptonspektrums angeschlossen worden:

$2 p_1 = \ ?$	$2 p_6 = 197\,94{,}80$	$1 s_2 = 270\,71{,}43$
$2 p_2 = 149\,72{,}98$	$2 p_7 = 199\,53{,}76$	$1 s_3 = 277\,26{,}34$
$2 p_3 = 149\,98{,}92$	$2 p_8 = 206\,10{,}66$	$1 s_4 = 320\,01{,}41$
$2 p_4 = 153\,22{,}12$	$2 p_9 = 206\,23{,}67$	$1 s_5 = 329\,46{,}39$
$2 p_5 = 188\,25{,}20$	$2 p_{10} = 217\,49{,}62$	

Nach diesen so errechneten Grenzen laufen die Linien der Serien $1 s_i - m p_k$ für $K = 5 \to 10$. Um ein Bild über den Gang dieser Serien zu gewinnen, ist es notwendig, für jeden Term die effektiven Quantenzahlen anzugeben. In Fig. 1 sind die Werte $n_{\mathrm{eff.}} - n$ für diese sechs Hauptserien graphisch dargestellt. Man ersieht ohne weiteres eine Ähnlichkeit zwischen den Serien p_6, p_7, p_8, p_9 miteinander und den weiteren Serien

p_5 und p_{10} miteinander. Dabei verlaufen die Serien mit mp_6, mp_7, mp_8 und mp_9 nahezu in einer Ritzfolge, während die Serien mit mp_5 und mp_{10} starke Abweichungen zeigen. Beim Argonspektrum ist genau dieselbe Übereinstimmung im Gang der Serien beobachtet.

Von den vier verschobenen Serien, die zu einer weit höheren Seriengrenze auslaufen, konnten die Anfangsglieder von $1s_i - mp_k$ für p_2, p_3 und p_4 beobachtet werden, und damit waren die Terme $2p_2$, $2p_3$ und $2p_4$ bestimmt. Nun blieben im Kryptonspektrum noch folgende Terme uneingeordnet zurück. Drei Terme A, B und C von $\sim 6900\,\mathrm{cm}^{-1}$ und sechs Terme $D \to J$ von $\sim 4400\,\mathrm{cm}^{-1}$. In einer dieser beiden Gruppen mußte die Folge der verschobenen Terme $2p_2$, $2p_3$ und $2p_4$ liegen.

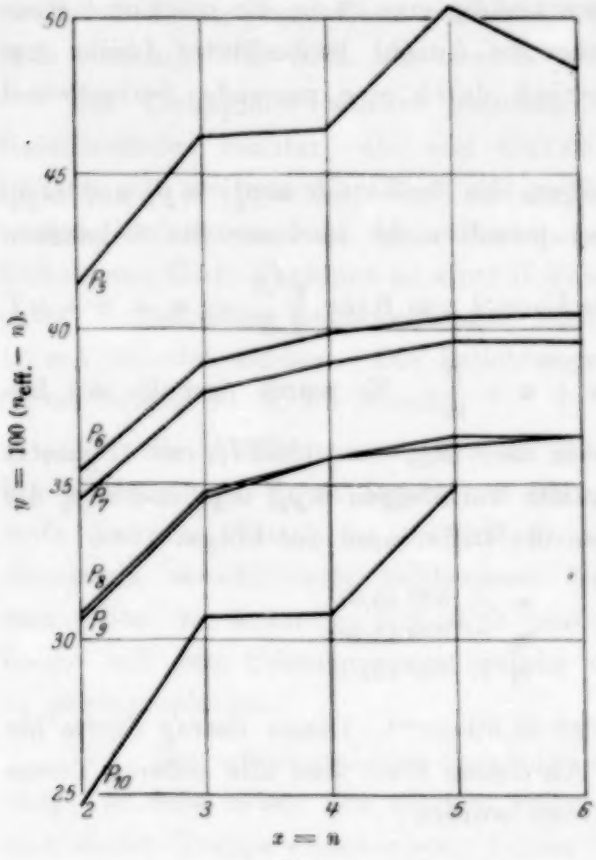


Fig. 1.

Es ist aus den Bogenspektren des Neons und Argons bekannt, daß die Verschiebungskonstante einen Wert hat, der ungefähr $= 1s_5 - 1s_3$ ist, und daß ferner die effektiven Quantenzahlen der verschobenen Serienglieder von derselben Größenordnung wie die der unverschobenen sind. Diese Bedingungen werden nur dann erfüllt, wenn die verschobenen Terme $3p_2$, $3p_3$ und $3p_4$ als Folgen der verschobenen Terme $2p_2$, $2p_3$ und $2p_4$ ungefähr den Wert $4400\,\mathrm{cm}^{-1}$ haben. Es wären somit drei der Terme von den sechs Termen $D \to J$ bei $\sim 4400\,\mathrm{cm}^{-1}$ als verschobene Terme $3p_2$, $3p_3$ und $3p_4$ zu deuten. Eine genauere Abschätzung der Verschiebungskonstanten A ergab $\sim 5300\,\mathrm{cm}^{-1}$, und es sind dann folgende Termfolgen der verschobenen Serien sehr wahrscheinlich:

$2p_4 = 15\,322{,}12$	$3p_4 = D = 4479{,}64$
$2p_3 = 14\,998{,}92$	$3p_3 = H = 4403{,}86$
$2p_2 = 14\,972{,}98$	$3p_2 = G = 4414{,}22$

Diese Werte gelten für die kleinere Seriengrenze. Will man auf die höhere Seriengrenze beziehen, so ist zu jedem der obigen Werte die Konstante $A = 5300\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu addieren. Das ergibt:

$2p_4 = 20\,622{,}12$		$3p_4 = D = 9779{,}64$	
$2p_3 = 20\,298{,}92$		$3p_3 = H = 9703{,}86$	
$2p_2 = 20\,272{,}98$		$3p_2 = G = 9714{,}22$	

Werte, die durchaus als Anfang einer Ritzfolge zu deuten sind und effektive Quantenzahlen geben, die denen der unverschobenen Terme entsprechen (Fig. 2). Zum Vergleich sind in der Fig. 2 die ersten zwei Glieder der nahezu in einer Ritzfolge darstellbaren unverschobenen Serien p_6, p_7, p_8 und p_9 eingetragen.

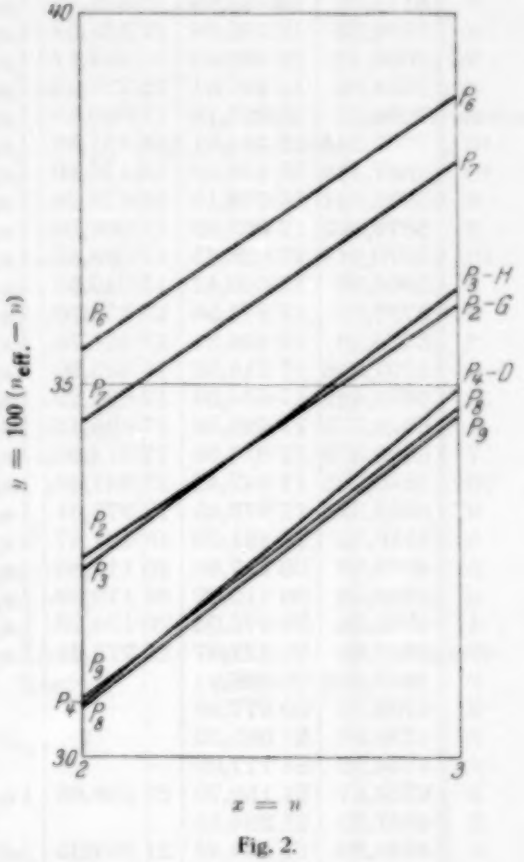


Fig. 2.

§ 3. In den folgenden Tabellen gibt Tabelle 2 die beobachteten bis jetzt eingeordneten Linien. Von 4800 Å.-E. ab nach Violett sind alle im Spektrum des Kryptons beobachteten Linien angegeben, unter anderem auch einige Xenonlinien, die sehr oft in Kryptonröhren zu finden sind. Nach meinen Aufnahmen ist die Linie 4807,065 eine Xenon- und keine Kryptonlinie, wie Meggers und Otsuka angeben. Die Intensitätsangaben sind möglichst einheitlich durchgeführt. 0 bedeutet eine eben erkennbare Linie; 1, 2 und 3 sind schwache Linien steigender Intensität; 4, 5, 6 und 7 Linien mit zunehmender Schwärzung in der Durchsicht; 8 starke Linie und 9 und 10 starke überexponierte Linien. Die Schwingungszahlen $\nu_{beob.}$ sind nach der Tabelle von Kayser berechnet. In der Spalte Beobachter bedeutet „Otsk“ Otsuka*, „Mg“ Meggers** und „L u. W“ Lampe

* O. Otsuka, ZS. f. Phys. **36**, 786, 1926.

** W. F. Meggers, Scient. Pap. Bur. of Stand. Nr. 345, 1919.

Tabelle 2.

Intensität	λ int. Å.-E.	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	Beobachter	Bemerkungen
2	9751,75	10 251,76	10 251,79	$1s_4 - 2p_{10}$		
7	8928,68	11 196,80	11 196,77	$1s_5 - 2p_{10}$		
10	8776,78	11 390,58	11 390,65	$1s_4 - 2p_8$		
10	8508,82	11 749,28	11 749,26	$1s_2 - 2p_4$		
10	8298,12	12 047,61	12 047,90	$1s_4 - 2p_7$		
9	8280,94	12 072,61	12 072,52	$1s_2 - 2p_3$		
10	8263,28	12 098,42	12 098,45	$1s_2 - 2p_2$		
9	8190,09	12 206,53	12 206,58	$1s_4 - 2p_6$		
8	8112,91	12 322,65	12 322,65	$1s_5 - 2p_9$	Otsk	Gitter
8	8104,33	12 335,69	12 335,63	$1s_5 - 2p_8$	Otsk	"
7	8059,43	12 404,42	12 404,17	$1s_3 - 2p_4$		
8	7854,84	12 727,51	12 727,43	$1s_3 - 2p_3$	Otsk	"
8	7694,24	12 993,16	12 992,88	$1s_5 - 2p_7$	Otsk	"
10	7601,544	13 151,61	13 151,56	$1s_5 - 2p_6$	Mg, Otsk	Interferometer
10	7587,414	13 176,10	13 176,10	$1s_4 - 2p_5$	Mg, Otsk	"
6	5993,851	16 679,15	16 679,24	$1s_4 - 2p_4$	L u. W	"
9	5879,903	17 002,39	17 002,50	$1s_4 - 2p_3$	L u. W	"
10	5870,914	17 028,43	17 028,43	$1s_4 - 2p_2$	Mg, L u. W, Otsk	"
8	5866,76	17 040,47	17 040,53	$1s_2 - 3p_{10}$		
2	5787,25	17 274,58	17 274,50	$1s_2 - 3p_8$		
2	5723,56	17 466,81	17 466,76	$1s_2 - 3p_7$		
4	5707,506	17 515,92	17 515,90	$1s_2 - 3p_6$	L u. W.	"
5	5672,449	17 624,03	17 624,22	$1s_5 - 2p_4$	L u. W	"
6	5649,562	17 695,59	17 695,44	$1s_3 - 3p_{10}$	L u. W, Otsk	"
7	5580,379	17 914,96	17 914,93	$1s_2 - 3p_5$	L u. W, Otsk	"
10	5570,285	17 947,43	17 947,48	$1s_5 - 2p_3$	Mg, L u. W, Otsk	"
9	5562,223	17 973,45	17 973,41	$1s_5 - 2p_2$	Mg, L u. W, Otsk	"
5	5516,72	18 121,70	18 121,67	$1s_3 - 3p_7$		
5	4969,33	20 117,84	20 117,80	$1s_2 - A$		
5	4969,04	20 119,02	20 119,02	$1s_2 - B$		
4	4955,24	20 175,04	20 174,75	$1s_2 - C$		
7	4812,63	20 772,87	20 772,71	$1s_3 - A$		
2	4807,065	20 796,94		Xenon	Mg, Otsk	"
2	4765,73	20 977,29				
2	4739,02	21 095,52				
2	4734,20	21 117,00		Xenon	Otsk	
5	2724,87	21 158,70	21 158,85	$1s_2 - 4p_{10}$		
2	4697,02	21 284,15		Xenon	Otsk	
3	4694,80	21 294,22	21 294,35	$1s_2 - 4p_8$		
4	4671,60	21 399,97	21 400,05	$1s_2 - 4p_6$		
1	4671,22	21 401,71		Xenon	Otsk	
2	4658,86	21 458,49				
4	4636,10	21 563,83	21 563,79	$1s_2 - 4p_5$		
3	4624,25	21 619,09		Xenon	Otsk	
1	4619,15	21 642,96				
4	4582,97	21 813,82	21 813,76	$1s_3 - 4p_{10}$	Otsk 2,73	Xenon ??
5	4550,30	21 970,43	21 970,51	$1s_4 - 3p_{10}$		
1	4538,08	22 029,59	22 029,75	$1s_3 - 4p_7$		
1	4527,41	22 081,51				
8	4502,354	22 204,42	22 204,48	$1s_4 - 3p_8$	Mg, L u. W, Otsk	Interferometer
8	4463,694	22 396,72	22 396,74	$1s_4 - 3p_7$	Mg, L u. W, Otsk	"
7	4453,917	22 445,85	22 445,88	$1s_4 - 3p_6$	Mg, L u. W, Otsk	"

Intensität	λ Int. Ä.-E.	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	Beobachter	Bemerkungen
5	4425,18	22 591,63	22 591,79	$1\,s_2 - D$	Otsk	Gitter
4	4418,76	22 624,45	22 624,55	$1\,s_2 - E$		
3	4416,88	22 634,08	22 634,29	$1\,s_2 - F$		
2	4412,31	22 657,52	22 657,21	$1\,s_2 - G$		
4	4410,38	22 667,43	22 667,57	$1\,s_2 - H$		
6	4399,969	22 721,07	22 721,16	$1\,s_2 - J$	Mg, Otsk	Interferometer
7	4376,125	22 844,87	22 844,91	$1\,s_4 - 3\,p_5$	Mg, L u. W, Otsk	„
7	4362,642	22 915,48	22 915,49	$1\,s_5 - 3\,p_{10}$	Mg, L u. W, Otsk	„
5	4351,37	22 974,83			Otsk	Gitter
7	4319,580	23 143,91	23 143,91	$1\,s_5 - 3\,p_9$	Mg, Otsk	Interferometer
7	4318,552	23 149,43	23 149,46	$1\,s_5 - 3\,p_8$	Mg, Otsk	„
2	4302,43	23 236,16	23 236,14	$1\,s_2 - 5\,p_{10}$		
6	4300,50	23 246,59	23 246,70	$1\,s_3 - D$	Otsk	Gitter
5	4286,50	23 322,52	23 322,48	$1\,s_5 - H$	Otsk	„
6	4282,967	23 341,68	23 341,72	$1\,s_5 - 3\,p_7$	Mg, Otsk	Interferometer
8	4273,969	23 390,88	23 390,86	$1\,s_5 - 3\,p_6$	Mg, L u. W, Otsk	„
1	4263,26	23 449,65	23 449,57	$1\,s_2 - 5\,p_5$		
1	4250,17	23 521,87				
0	4226,53	23 653,43				
4	4184,48	23 891,12	23 891,05	$1\,s_3 - 5\,p_{10}$		
2	4172,75	23 958,28	23 958,15	$1\,s_3 - 5\,p_7$		
3	4167,23	23 990,01	23 990,05	$1\,s_2 - K$		
1	4164,40	24 006,32				
3	4108,41	24 333,47				
1	4097,80	24 396,48	24 396,45	$1\,s_2 - 6\,p_6$		
3	4086,89	24 461,60	24 461,69	$1\,s_2 - 6\,p_5$		
3	4056,54	24 644,61	24 644,96	$1\,s_3 - K$		
2	4029,68	24 808,88	24 809,08	$1\,s_2 - L$		
1	4027,99	24 819,29				
3	4000,74	24 988,34				
5	3991,27	25 047,58	25 047,78	$1\,s_4 - A$		
5	3991,09	25 048,75	25 049,00	$1\,s_4 - B$		
4	3982,19	25 104,73	25 104,73	$1\,s_4 - C$		
1	3967,54	25 197,43		Xenon	Otsk	Gitter
0	3950,92	25 303,42		Xenon	Otsk	„
0	3945,25	25 339,79				
1	3926,03	25 463,84	25 463,99	$1\,s_3 - L$		
1	3915,17	25 534,47				
1	3905,43	25 598,15				
0	3892,65	25 682,19				
5	3845,92	25 994,24	25 993,98	$1\,s_5 - B$		
6	3837,77	26 049,43	26 049,71	$1\,s_5 - C$		
5	3812,20	26 224,16	26 224,33	$1\,s_4 - 4\,p_8$		
5	3800,51	26 304,82	26 304,82	$1\,s_4 - 4\,p_7$		
5	3796,86	26 330,10	26 330,03	$1\,s_4 - 4\,p_6$		
6	3773,41	26 493,73	26 493,77	$1\,s_4 - 4\,p_5$	Otsk	Gitter
3	3698,01	27 033,90	27 033,81	$1\,s_5 - 4\,p_{10}$		
6	3679,54	27 169,60	27 169,45	$\{1\,s_5 - 4\,p_9\}$ $\{1\,s_5 - 4\,p_8\}$	Otsk	„
3	3668,69	27 249,95	27 249,80	$1\,s_5 - 4\,p_7$		
6	3665,32	27 275,01	27 275,01	$1\,s_5 - 4\,p_6$	Otsk	„
3	3632,42	27 522,04	27 521,77	$1\,s_4 - D$		
4	3628,12	27 554,60	27 554,53	$1\,s_4 - E$		
1	3626,82	27 564,53	27 564,27	$1\,s_4 - F$		

Int.	λ Int. Å.-E.	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	Int.	λ Int. Å.-E.	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination
2	3623,83	27 587,27	27 587,19	$1s_4 - G$	0	3406,51	29 347,17		
2	3622,48	27 597,55	27 597,55	$1s_4 - H$	3	3401,34	29 391,77	29 391,67	$1s_4 - 6p_L$
6	3615,47	27 651,06	27 651,14	$1s_4 - J$	1	3361,58	29 739,40	29 739,06	$1s_4 - L$
0	3549,39	28 165,75	28 166,12	$1s_4 - 5p_{10}$	0	3357,31	29 777,22		
2	3546,42	28 189,42	28 189,37	$1s_4 - 5p_8$	1	3349,57	29 846,03		
4	3540,93	28 233,13	28 233,22	$1s_4 - 5p_7$	1	3347,44	29 865,01	29 865,01	$1s_5 - K$
4	3539,52	28 244,37	28 244,37	$1s_4 - 5p_6$	2	3345,69	29 880,64		
5	3522,67	28 379,47	28 379,55	$1s_4 - 5p_5$	1	3332,98	29 994,58		
3	3511,87	28 466,74	28 466,75	$1s_5 - D$	1	3332,44	29 999,44		
2	3507,83	28 499,53	28 499,51	$1s_5 - E$	1	3327,95	30 039,91		
3	3506,64	28 509,20	28 509,25	$1s_5 - F$	1	3326,08	30 056,80		
4	3503,86	28 531,78	28 532,17	$1s_5 - G$	3	3306,16	30 237,89	30 238,09	$1s_5 - 6p_9$
5	3502,53	28 542,61	28 542,53	$1s_5 - H$					$1s_5 - 6p_8$
4	3495,96	28 596,29	28 596,12	$1s_5 - J$	0	3303,31	30 263,98	30 263,99	$1s_5 - 6p_7$
2	3456,78	28 920,40	28 920,03	$1s_4 - K$	3	3302,51	30 271,31	30 271,41	$1s_5 - 6p_6$
3	3434,10	29 111,39	29 111,10	$1s_5 - 5p_{10}$	1	3257,04	30 693,90		
4	3431,71	29 131,60	29 131,60	$1s_5 - 5p_9$	1	3245,13	30 806,55		
2	3431,40	29 134,30	29 134,35	$1s_5 - 5p_8$	1	3232,87	30 923,37		
2	3426,24	29 178,17	29 178,20	$1s_5 - 5p_7$	1	3230,65	30 944,61		
5	3424,93	29 189,34	29 189,35	$1s_5 - 5p_6$	0	3214,76	31 097,57		
1	3412,73	29 293,69	29 293,30	$1s_4 - 6p_8$	1	3210,87	31 135,24		
2	3409,78	29 319,02	29 319,01	$1s_4 - 6p_7$	2	3182,95	31 408,33		
2	3408,91	29 326,51	29 326,43	$1s_4 - 6p_6$					

Hauptserien mp_{10}.

Grenzen: $1s_5 = 32\,946{,}39$, $1s_4 = 32\,001{,}41$, $1s_3 = 27\,726{,}34$, $1s_2 = 27\,071{,}43$.

Komb.	m	2	3	4	5
$s_5 p_{10}$	λ	8 928,68	4 362,642	3 698,01	3 434,10
	ν	11 196,80	22 915,48	27 033,90	29 111,39
	$m p_{10}$	21 749,59	10 030,91	5 912,49	3 835,00
$s_4 p_{10}$	λ	9 751,75	4 550,30		3 549,39
	ν	10 251,76	21 970,43		28 165,75
	$m p_{10}$	21 749,65	10 030,98		3 835,66
$s_3 p_{10}$	λ		5 649,562	4 582,97	4 184,48
	ν		17 695,59	21 813,82	23 891,12
	$m p_{10}$		10 030,75	5 912,52	3 835,22
$s_2 p_{10}$	λ		5 866,76	4 724,87	4 302,43
	ν		17 040,47	21 158,70	23 236,16
	$m p_{10}$		10 030,96	5 912,73	3 835,27
	$m p_{10}$	21 749,62	10 030,90	5 912,58	3 835,29
	$\sqrt{\frac{R}{m p_{10}}}$	2,2462	3,3075	4,3081	5,3491

Hauptserien $m p_9$. Grenze: $1 s_5 = 32946{,}39$.

Komb.	m	2	3	4	5	6
$s_5 p_9$	λ	8 112,91	4 319,580	3 679,54	3 431,71	3 306,16
	ν	12 322,65	23 143,91	27 169,60	29 131,60	30 237,89
	$m p_9$	20 623,74	9 802,48	5 776,79	3 814,79	2 708,50
	$\sqrt{\frac{R}{m p_9}}$	2,3067	3,3459	4,3585	5,3634	6,3652

Hauptserien $m p_8$.

Grenzen: $1 s_5 = 32946{,}39$, $1 s_4 = 32001{,}41$, $1 s_2 = 27071{,}43$.

Komb.	m	2	3	4	5	6
$s_5 p_8$	λ	8 104,33	4 318,552	3 679,54	3 431,40	3 306,16
	ν	12 335,69	23 149,43	27 169,60	29 134,30	30 237,89
	$m p_8$	20 610,70	9 796,96	5 776,79	3 812,09	2 708,50
$s_4 p_8$	λ	8 776,78	4 502,354	3 812,20	3 546,42	3 412,73
	ν	11 390,58	22 204,42	26 224,16	28 189,42	29 293,69
	$m p_8$	20 610,83	9 796,99	5 777,25	3 811,99	2 707,72
$s_2 p_8$	λ		5 787,25	4 694,80		
	ν		17 274,58	21 294,22		
	$m p_8$		9 796,85	5 777,21		
	$m p_8$	20 610,76	9 796,93	5 777,08	3 812,04	2 708,11
	$\sqrt{\frac{R}{m p_8}}$	2,3074	3,3468	4 3583	5,3653	6,3657

Hauptserien $m p_7$.

Grenzen: $1 s_5 = 32946{,}39$, $1 s_4 = 32001{,}41$, $1 s_3 = 27726{,}34$, $1 s_2 = 27071{,}43$.

Komb.	m	2	3	4	5	6
$s_5 p_7$	λ	7 694,24	4 282,967	3 668,69	3 426,24	3 303,31
	ν	12 993,16	23 341,68	27 249,95	29 178,17	30 263,98
	$m p_7$	19 953,23	9 604,71	5 696,44	3 768,22	2 682,41
$s_4 p_7$	λ	8 298,12	4 463,694	3 800,51	3 540,93	3 409,78
	ν	12 047,61	22 396,72	26 304,82	28 233,13	29 319,02
	$m p_7$	19 953,80	9 604,69	5 696,59	3 768,28	2 682,39
$s_3 p_7$	λ		5 516,72	4 538,08	4 172,75	
	ν		18 121,70	22 029,59	23 958,28	
	$m p_7$		9 604,64	5 696,75	3 768,06	
$s_2 p_7$	λ		5 723,56			
	ν		17 466,81			
	$m p_7$		9 604,62			
	$m p_7$	19 953,51	9 604,67	5 696,59	3 768,19	2 682,40
	$\sqrt{\frac{R}{m p_7}}$	2,3451	3,3801	4,3890	5,3965	6,3961

Hauptserien $m p_6$.

Grenzen: $1 s_5 = 32\,946{,}39$, $1 s_4 = 32\,001{,}41$, $1 s_2 = 27\,071{,}43$.

Komb.	m	2	3	4	5	6
$s_5 p_6$	λ	7 601,514	4 273,969	3 665,32	3 424,93	3 302,51
	ν	13 151,61	23 390,88	27 275,01	29 189,34	30 271,31
	$m p_6$	19 794,78	9 555,51	5 671,38	3 757,05	2 675,08
$s_4 p_6$	λ	8 190,09	4 453,917	3 796,86	3 539,52	3 408,91
	ν	12 206,53	22 445,85	26 330,10	28 244,37	29 326,51
	$m p_6$	19 794,88	9 555,56	5 671,31	3 757,04	2 674,90
$s_2 p_6$	λ		5 707,506	4 671,60		4 097,80
	ν		17 515,92	21 399,97		24 396,48
	$m p_6$		9 555,51	5 671,46		2 674,95
	$m p_6$	19 794,83	9 555,53	5 671,38	3 757,04	2 674,98
	$\sqrt{\frac{R}{m p_6}}$	2,3545	3,3888	4,3988	5,4045	6,4050

Hauptserien $m p_5$.

Grenzen: $1 s_4 = 32\,001{,}41$, $1 s_2 = 27\,071{,}43$.

Komb.	m	2	3	4	5	6
$s_4 p_5$	λ	7 587,414	4 376,125	3 773,41	3 522,67	3 401,34
	ν	13 176,10	22 844,87	26 493,73	28 379,47	29 391,77
	$m p_5$	18 825,31	9 156,54	5 507,68	3 621,94	2 609,64
$s_2 p_5$	λ		5 580,379	4 636,10	4 263,26	4 086,89
	ν		17 914,96	21 563,83	23 449,65	24 461,60
	$m p_5$		9 156,47	5 507,60	3 621,78	2 609,83
	$m p_5$	18 825,31	9 156,50	5 507,64	3 621,86	2 609,74
	$\sqrt{\frac{R}{m p_5}}$	2,4144	3,4619	4,4637	5,5044	6,4845

Hauptserien $m p_4$ [$3 p_4 = D$].

Grenzen: $1 s_5 = 32\,946{,}39$, $1 s_4 = 32\,001{,}41$, $1 s_3 = 27\,726{,}34$, $1 s_2 = 27\,071{,}43$, $A = 5300$.

Komb.	$s_5 p_4$	$s_4 p_4$	$s_3 p_4$	$s_2 p_4$	$m p_4$	$m p_4 + A$	$\sqrt{\frac{R}{m p_4 + A}}$
λ	5 672,449	5 993,851	8 059,43	8 508,82			
ν	17 624,03	16 679,15	12 404,42	11 749,28			
$2 p_4$	15 322,36	15 322,26	15 321,92	15 322,15	15 322,17	20 622,17	2,3068
λ	3 511,87	3 632,42	4 300,50	4 425,18			
ν	28 466,74	27 522,04	23 246,59	22 591,63			
$D = 3 p_4$	4 479,65	4 479,37	4 479,75	4 479,80	4 479,64	9 779,64	3,3498

Hauptserien $m\,p_3$ [$3\,p_3 = H$]. Grenzen: $1\,s_5 = 32\,946{,}39$, $1\,s_4 = 32\,001{,}41$, $1\,s_3 = 27\,726{,}34$, $1\,s_2 = 27\,071{,}43$, $A = 5300$.

Komb.	$s_5\,p_3$	$s_4\,p_3$	$s_3\,p_3$	$s_2\,p_3$	$m\,p_3$	$m\,p_3 + A$	$\sqrt{\frac{R}{m\,p_3 + A}}$
λ	5 570,285	5 879,903	7 854,84	8 280,94			
ν	17 947,43	17 002,39	12 727,51	12 072,61			
$2\,p_3$	14 998,96	14 999,02	14 998,83	14 998,82	14 998,91	20 298,91	2,3251
λ	3 502,53	3 622,48	4 286,50	4 410,38			
ν	28 542,61	27 597,55	23 322,52	22 667,43			
$H = 3\,p_3$	4 403,78	4 403,86	4 403,82	4 404,00	4 403,86	9 703,86	3,3610

Hauptserien $m\,p_2$ [$3\,p_2 = G$].
Grenzen: $1\,s_5 = 32\,946{,}39$, $1\,s_4 = 32\,001{,}41$, $1\,s_2 = 27\,071{,}43$, $A = 5300$

Komb.	$s_5\,p_2$	$s_4\,p_2$	$s_2\,p_2$	$m\,p_2$	$m\,p_2 + A$	$\sqrt{\frac{R}{m\,p_2 + A}}$
λ	5 562,223	5 870,914	8 263,28			
ν	17 973,45	17 028,43	12 098,42			
$2\,p_2$	14 972,94	14 972,98	14 973,01	14 972,98	20 272,98	2,3266
λ	3 503,86	3 623,83	4 412,31			
ν	28 531,78	27 587,27	22 657,52			
$G = 3\,p_2$	4 414,61	4 414,14	4 413,91	4 414,22	9 714,22	3,3628

Uneingeordnete Terme. Grenzen: $1\,s_5 = 32\,946{,}39$, $1\,s_4 = 32\,001{,}41$, $1\,s_3 = 27\,726{,}34$, $1\,s_2 = 27\,071{,}43$.

Komb.	s_5	s_4	s_3	s_2	Term	Effektive Quantenzahl
λ	3 837,77	3 982,19		4 955,24		
ν	26 049,43	25 104,73		20 175,04	$C =$	
C	6 896,96	6 896,68		6 896,39	6896,68	3,9889
λ	3 495,96	3 615,47		4 399,969		
ν	28 596,29	27 651,06		22 721,07	$J =$	
J	4 350,10	4 350,35		4 350,36	4350,27	5,0225
λ		3 991,27	4 812,63	4 969,33		
ν		25 047,58	20 772,87	20 117,84	$A =$	
A		6 953,83	6 953,47	6 953,59	6953,63	3,9726
λ	3 845,92	3 991,09		4 969,04		
ν	25 994,24	25 048,75		20 119,02	$B =$	
B	6 952,15	6 952,66		6 952,41	6952,41	3,9729
λ	3 506,64	3 626,82		4 416,88		
ν	28 509,20	27 564,53		22 634,08	$F =$	
F	4 437,19	4 436,88		4 437,35	4437,14	4,9731
λ	3 507,83	3 628,12		4 418,76		
ν	28 499,53	27 554,60		22 624,45	$E =$	
E	4 446,86	4 446,81		4 446,98	4446,88	4,9676
λ	3 347,44	3 456,78	4 056,54	4 167,23		
ν	29 865,01	28 920,40	24 644,61	23 990,01	$K =$	
K	3 081,38	3 081,01	3 081,73	3 081,42	3081,38	5,9677
λ		3 361,58	3 926,03	4 029,68		
ν		29 739,40	25 463,84	24 808,88	$L =$	
L		2 262,01	2 262,50	2 262,55	2262,35	6,9646

Tabelle 3.
Die p-Terme des Kryptonbogenspektrums.

Term \ m	2	3	4	5	6	j = innere Quantenzahl
$m\,p_{10}$	21 749,62	10 030,90	5912,58	3835,29		1
$m\,p_9$	20 623,74	9 802,48	5776,79	3814,79	2708,50	3
$m\,p_8$	20 610,76	9 796,93	5777,08	3812,04	2708,11	2
$m\,p_7$	19 953,51	9 604,67	5696,59	3768,19	2682,40	1
$m\,p_6$	19 794,83	9 555,53	5671,38	3757,04	2674,98	2
$m\,p_5$	18 825,31	9 156,50	5507,64	3621,86	2609,74	0
$m\,p_4$	15 322,17	4 479,64				1
$m\,p_3$	14 998,91	4 403,86				1
$m\,p_2$	14 972,98	4 414,22				2
$m\,p_1$	?	?				0

und Weber*. Otsuka hat mit einem großen Gitter gearbeitet. Die anderen Beobachter haben interferometrisch gemessen.

Die einzelnen Serien sind in den dann folgenden Tabellen zusammengestellt. Für jeden Term ist die effektive Quantenzahl angegeben. Zu den uneingeordneten Termen ist zu bemerken, daß diese analog sind den Termen X, Y und Z im Argon- und Neonspektrum. Die Terme haben als kleinste Laufzahl $m = 4$ und sind sehr wasserstoffähnlich. Da ihre effektiven Quantenzahlen fast zum Teil gleich sind, ist es schwer, einzelne bestimmte Termfolgen herauszufinden. Selbstverständlich sind die Terme E, F, J die Folgen der Terme A, B, C, aber welcher einzelne Term der einen Gruppe einem einzelnen der anderen Gruppe zuzuordnen ist, war nicht zu entscheiden. Die Terme K und L gehören zusammen und sind die Folge eines der vorhergehenden Terme E, F oder J. Die drei Terme A, B, C laufen alle zur kleineren Seriengrenze, gehören also unverschobenen Serien an. In den Spektren des Argons und Neons sind nur zwei unverschobene unbekannte Termfolgen beobachtet worden.

Bei einigen Serien sind einzelne Glieder, ähnlich wie im Spektrum des Argons, ausgefallen, und waren bis jetzt nicht zu finden. Es fehlen die Glieder $1\,s_4 - 4\,p_{10}$, $1\,s_2 - 5\,p_6$, auch war von der Serie $s_2\,p_7$ nur das Glied $1\,s_2 - 3\,p_7$ zu beobachten. Von den Serien $1\,s_4 - m\,p_1$ und $1\,s_2 - m\,p_1$ konnte kein Glied gefunden werden. Deshalb ist der Term $2\,p_1$ und auch $3\,p_1$ noch unbekannt.

Das für die Untersuchungen benötigte Krypton wurde von der Linde A.-G. gestiftet, wofür auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt, Laboratorium des Präsidenten, Februar 1929.

* Nach unveröffentlichen Messungen der Abt. I der Reichsanstalt.

Über die Auslösung von Photoelektronen durch Röntgenstrahlen aus Metallspiegeln an der Grenze der Totalreflexion.

Von **Werner Ehrenberg** in Stuttgart und **Felix Jentzsch** in Jena.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1929.)

Es wird gezeigt, daß man die Totalreflexion von Röntgenstrahlen auch durch den reziproken Vorgang, das Nichteindringen der Strahlungsenergie in das Spiegelmaterial, untersuchen kann, und zwar mittels des Photostroms. Der plötzliche Abfall desselben zeigt den Grenzwinkel der Totalreflexion an.

Bei Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Röntgenstrahlen zu rein optischen Versuchen tauchte die Frage auf, ob es möglich sei, die sogenannte Totalreflexion der Röntgenstrahlen wirklich als wesensgleich mit der Totalreflexion im optischen Sinne zu behandeln. Charakteristisch für die Erscheinung der Totalreflexion ist augenscheinlich, daß die Strahlung an der Grenze des dünneren Mediums so vollständig reflektiert wird, daß in hinreichend großer Entfernung von der Grenzschicht im dünneren Medium keine Energieströmung mehr auftritt.

Für den Nachweis einer solchen Energieströmung erscheint der photoelektrische Effekt als das Gegebene. Schon Elster und Geitel* haben gezeigt, daß die Menge der ausgelösten Photoelektronen der absorbierten Lichtmenge proportional ist, wobei sie die Absorption als $[1 - R]$ ansetzten und das Reflexionsvermögen R als Funktion des Einfallswinkels nach bekannten Formeln der Metalloptik berechneten. Mißt man also den von Röntgenstrahlung an einer Metallplatte ausgelösten Photostrom, so ist zu erwarten, daß er bei Drehung der Platte verschwindet, sowie der Grenzwinkel der Totalreflexion erreicht ist, denn dann wird ja alle Strahlung reflektiert und nichts mehr absorbiert.

Nun dringt bekanntlich bei der Totalreflexion ein Teil der auffallenden Strahlung in das dünnere Medium ein und pendelt über die Grenzfläche hin und her. Die Eindringtiefe ist nicht sehr groß, sondern nur von der Größenordnung einiger Wellenlängen. Immerhin wäre es möglich, daß auch von diesem Teil der Strahlung Elektronen ausgelöst werden. Augenscheinlich würde dann aber die Reflexion als solche, die doch nur eine Interferenzerscheinung derjenigen Teilwellen ist, die von den Atomen des dünneren Mediums ausgehen, beeinflußt werden, sie

* J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **61**, 445—465, 1897.

könnte nicht mehr „total", d. h. 100%ig sein. Ob und wieweit das der Fall ist, haben wir nicht untersucht. Auch Erörterungen hierüber sollen an dieser Stelle nicht weiter angestellt werden. — Wir haben uns vielmehr begnügt, einfach die Stärke des Photostroms in Abhängigkeit vom Einfallswinkel zu messen. Wir fanden dabei in der Tat, wie hier vorweg berichtet sei, das erwartete Resultat: „Der Photostrom erreicht nahe dem Grenzwinkel der Totalreflexion ein Maximum und fällt bei Überschreitung dieses Winkels sehr rasch auf ganz geringe Werte.

Versuchsanordnung. Das von der Antikathode kommende Röntgenlicht wurde durch Reflexion an einer Calcitspaltfläche parallel und monochromatisch gemacht und fiel dann auf einen ebenen 5 bis 10 cm langen und einige Zentimeter hohen Spiegel aus dem zu untersuchenden Material, der um eine senkrechte Achse, die möglichst genau durch die Vorderfläche des Spiegels ging, gedreht werden konnte. Die Spiegelplatte befand sich in einem die „Photozelle" darstellenden Messingtopf von etwa 20 cm Durchmesser und 15 cm Höhe und konnte mittels einer im Boden des Topfes luftdicht durchgeführten Achse von außen gedreht werden. Die Drehung geschah mittels eines etwa 30 cm langen Hebelarms, der an seinem äußersten Ende eine kleine Glasteilung trug, die sich über dem Tisch eines Mikroskops bewegte und bei schwacher Vergrößerung in einem Okular mit Mikrometer abgelesen wurde. Ein Intervall der Okularteilung entspricht dabei 0,6 Winkelminuten.

Der Topf trug einen mit Fett gedichteten Deckel mit einem Ansatzrohr zum Auspumpen und Einführen von Gas und war als Ganzes mit dem Spiegel leitend verbunden und auf — 200 Volt aufgeladen. Eine hochisolierte Durchführung enthielt den außerhalb des Strahlenganges befindlichen Draht, der als Auffänger für die gebildeten Ionen diente und zu einem Fadenelektrometer führte.

An den Seitenwänden des Topfes befanden sich zwei einander diametral gegenüberliegende Öffnungen, die durch dünne Aluminiumfolien luftdicht verschlossen waren.

Gang der Versuche. 1. Der Topf wurde derart in den Strahlengang gebracht, daß der Röntgenstrahl durch Eintritts- und Austrittsöffnung, zentrisch, durch ihn hindurchging.

2. Die Breite b des Strahlenbündels im Topf wurde photographisch registriert.

3. Der Spiegel wurde auf die Achse gesetzt und so weit gedreht, daß die Röntgenstrahlung stark streifend noch innerhalb des Gebiets der

Totalreflexion auf ihn auffiel. Dabei war die Austrittsöffnung hinreichend groß, um auch noch den durch Reflexion abgelenkten Strahl hindurch zu lassen, was übrigens auch noch für Winkel zutraf, die ein Vielfaches des Grenzwinkels betragen.

4. In dieser Stellung des Spiegels wurde eine photographische Aufnahme gemacht, wobei die Platten bis zu 2 m vom Spiegel entfernt waren. Aus dem Abstand der direkten und der reflektierten Strahlen konnte dann die Ableseskala für die Winkel absolut geeicht werden.

5. Der Spiegel wurde nun so weit gedreht, bis er das Röntgenstrahlenbündel gerade vollständig verdeckte, und dieser Winkel ϑ_0 abgelesen. Würde der Spiegel von der Länge l genau symmetrisch im Strahlenbündel liegen, d. h. würde die Achse des Strahlenbündels durch die Mitte des Spiegels gehen, so wäre natürlich dieser Winkel als $\arcsin b/l$ sofort anzugeben. Da sich aber eine genau zentrierte Stellung des Spiegels schwer erreichen läßt, wurde darauf verzichtet und der Abdeckungswinkel lieber experimentell bestimmt. Die Größe der Dezentrierung des Spiegels läßt sich dann leicht berechnen.

6. Nach diesen Vorbereitungen wurde der Topf zugedeckt, evakuiert und mit Wasserstoff gefüllt. Das hat gegenüber der Füllung mit Luft wegen der geringen Absorption von Wasserstoff den Vorteil, daß der Röntgenstrahl auf seinem Wege durch den Topf nur sehr wenig direkt ionisiert, vielmehr im wesentlichen nur die Ionisation gemessen wird, die der aus dem Spiegel austretende Elektronenstrom hervorruft. Gegenüber der Evakuierung hat die Füllung mit Wasserstoff den Vorteil, daß die Anzahl der Ionenpaare größenordnungsmäßig größer als die Anzahl der primären Elektronen ist. Sie ist der mittleren Elektronenzahl proportional.

7. Nachdem nun noch die Röntgenröhre in einen möglichst konstanten Zustand gebracht war, wurden in der üblichen Weise die Aufladezeiten t des Elektrometers bei den verschiedenen Winkelstellungen gemessen. Die Ladezeit t' bei dem Winkel Null wurde als Korrektionswert eingesetzt.

Auswertung. Die Intensität des Ionisationsstroms, also die Werte $\frac{1}{t} - \frac{1}{t'}$, sind nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar. Denn nur bei großen Einfallswinkeln* wird das ganze Strahlenbündel vom Spiegel aufgefangen. Von einer gewissen Grenze ab wird dagegen der Spiegel

* Als Einfallswinkel ist hier abweichend vom Gebrauch der geometrischen Optik der Winkel zwischen Strahl und Oberfläche bezeichnet (der sogenannte Glanzwinkel).

ganz von Strahlen bedeckt, so daß bei noch kleineren Winkeln nur ein Teil der Strahlen photoelektrisch wirksam werden kann.

Wenn b die Breite des Strahlenbündels, l die Länge des Spiegels und ϑ der Einfallswinkel ist, so ist der wirksame Querschnitt des Strahlenbündels bei großem Winkel konstant $q_1 = b$, wobei wir die Höhe des Strahlenbündels (da es ja nur auf Relativwerte ankommt) gleich Eins setzen, und bei kleinen Winkeln $q_3 = l \cdot \vartheta$. Beide Gebiete würden glatt ineinander übergehen, wenn die Achse des Strahlenbündels, die durch den

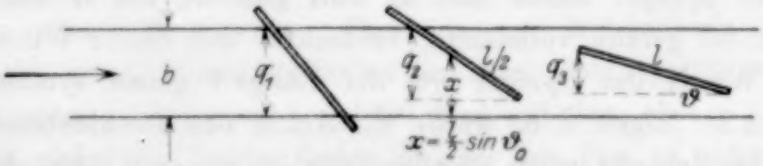


Fig. 1. Die drei möglichen Spiegelstellungen.

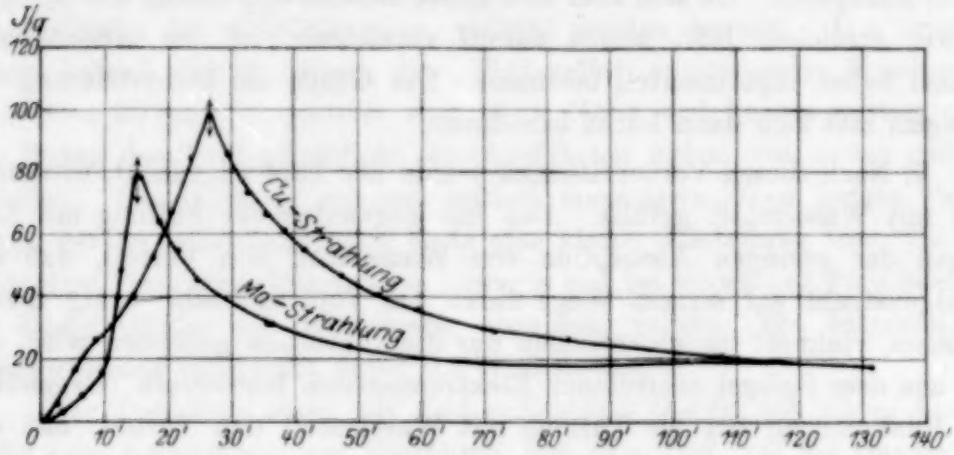


Fig. 2. Photostrom am Silberspiegel.

Drehpunkt des Spiegels geht, gleichzeitig auch durch die Mitte der Spiegelfläche gehen würde. Da das aber im allgemeinen nicht der Fall war, schiebt sich noch ein Zwischengebiet ein, in dem der wirksame Querschnitt als $q_2 = b - \frac{l}{2}(\vartheta_0 - \vartheta)$ bzw. $\frac{l}{2}(\vartheta + \vartheta_0)$ zu berechnen ist.

Die Ableitung dieser Beziehung ergibt sich wohl unmittelbar aus Fig. 1, in der die drei möglichen Stellungen des Spiegels eingezeichnet sind. ϑ_0 ist dabei der Winkel, bei dem der Spiegel das Strahlenbündel gerade noch voll verdeckt. Bei sämtlichen Versuchen war übrigens dieser Winkel ϑ_0 größer als der, bei dem das Maximum der Fig. 2 bis 4 auftritt. Der Quotient aus Ionisationsstrom und wirksamem Strahlenquerschnitt, d. h. die Größe J/q, muß also den von diesem geometrischen Einfluß der Strahlenbegrenzung befreiten, rein physikalischen Einfluß des Drehwinkels dar-

stellen. In den folgenden Figuren ist die Größe J/q als Funktion des Winkels ϑ aufgetragen.

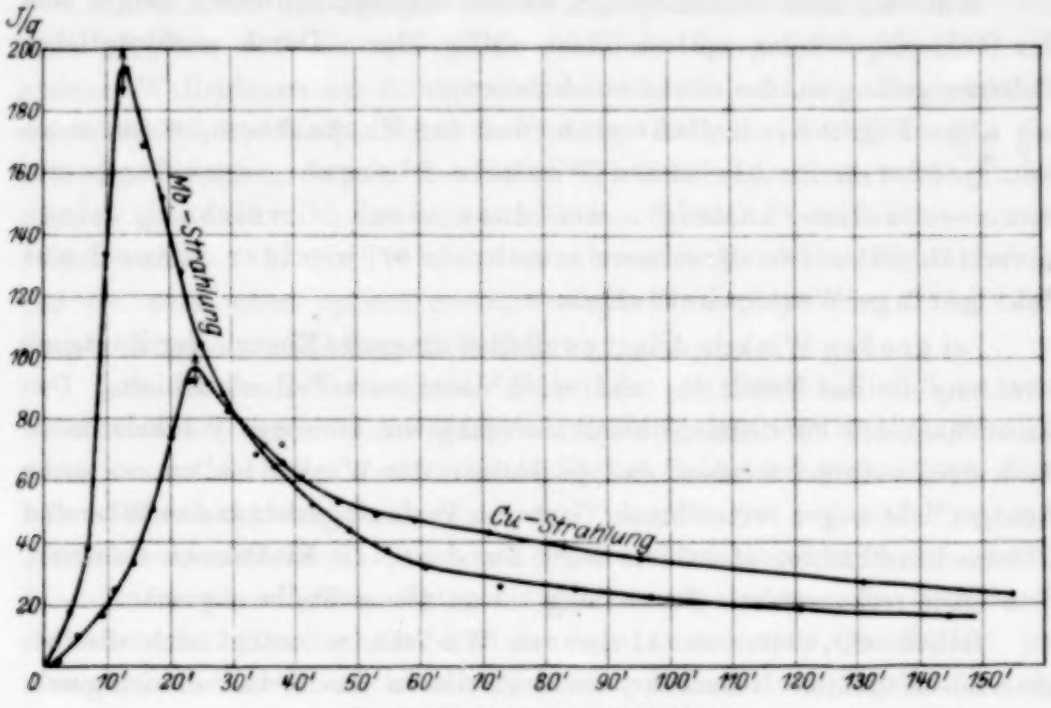


Fig. 3. Photostrom am Stahlspiegel.

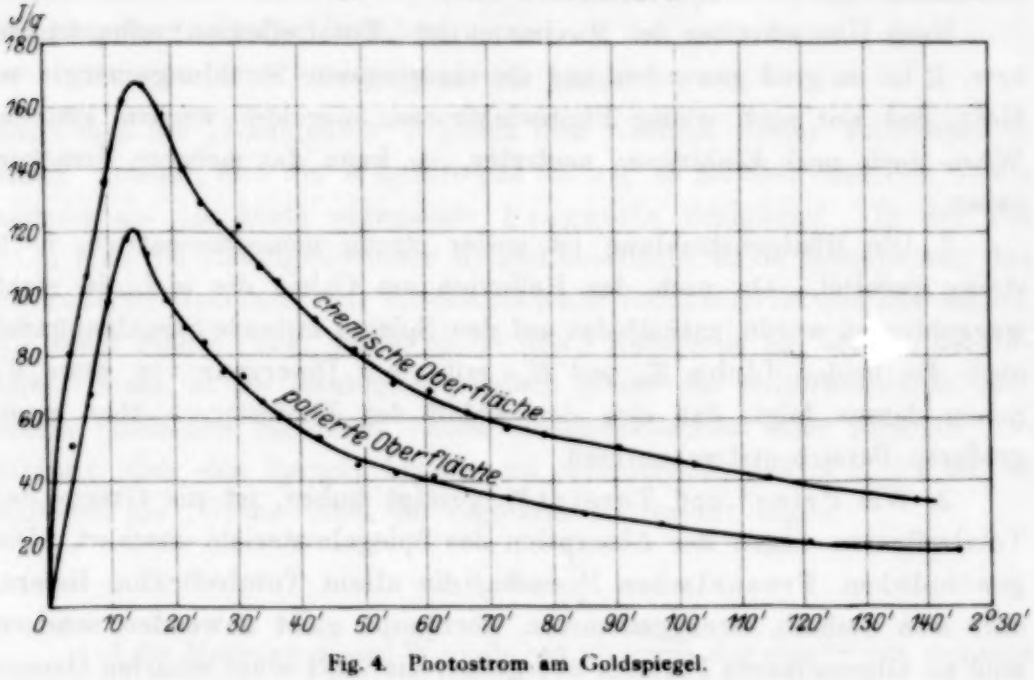


Fig. 4. Photostrom am Goldspiegel.

Ergebnisse. Die Untersuchung wurde ausgeführt mit Mo-Strahlung ($\lambda = 0{,}708$ Å.-E.) an einem massiven Stahlspiegel sowie einem Silber- und einem Goldspiegel, die letzteren beiden auf Glas chemisch nieder-

geschlagen, ferner mit Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1{,}537$ Å.-E.) an demselben Stahl und Silber.

Während diese beiden Spiegel optisch einwandfrei waren, zeigte sich der Goldspiegel schon optisch nicht völlig klar. Durch nachträgliches Polieren gelang es, ihn etwas zu verbessern.

Aus Fig. 2 bis 4 sieht man, daß der Photostrom, wenn man von größeren zu kleineren Winkeln übergeht, erst langsam, dann schneller ansteigt, um dann nach Erreichung eines ziemlich scharfen Maximums mehr oder weniger schnell auf sehr geringe Werte abzufallen.

Bei großen Winkeln dringt zweifellos die ganze Energie der Röntgenstrahlung in das Metall ein und wird dabei zum Teil absorbiert. Das Anwachsen des Photostroms beim Übergang zu kleineren Winkeln kann dann damit erklärt werden, daß je kleiner der Winkel ist, um so mehr Röntgenlicht wegen seines immer flacheren Verlaufs gerade in den äußersten Oberflächenschichten absorbiert wird, aus denen die Elektronen stammen. Von einer rechnerischen Behandlung sei an dieser Stelle abgesehen.

Gehen wir weiter zu kleineren Winkeln, so macht sich die beginnende Reflexion bemerkbar, wodurch die in das Metall eindringende Strahlenenergie $(1 - R)$ vermindert wird.

Nach Überschreiten des Maximums ist „Totalreflexion" eingetreten, bzw. R ist so groß geworden und die eindringende Strahlungsenergie so klein, daß nur noch wenig Photoelektronen ausgelöst werden können. Wenn doch noch Elektronen austreten, so kann das mehrere Ursachen haben.

1. Die Röntgenstrahlung ist weder streng monochromatisch, noch streng parallel. Da nach der Reflexion am Calcit die α'-Linie nicht weggeblendet wurde, enthält das auf den Spiegel fallende Strahlenbündel noch die beiden Linien K_α und $K_{\alpha'}$ mit einer Divergenz von etwa 3'. Schon daraus folgt, daß sich der Abfall des Photostroms über einen größeren Bereich erstrecken muß.

2. Wie Prins* und Forster** gezeigt haben, ist die Grenze der Totalreflexion wegen der Absorption des Spiegelmaterials unscharf. Die gewöhnlichen Fresnelschen Formeln, die allein Totalreflexion liefern, darf man deshalb, strenggenommen, überhaupt nicht anwenden, sondern muß zu allgemeineren Formeln übergehen, die statt einer scharfen Grenze

---

* I. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479—498, 1928.

** R. Forster, Helv. Phys. Acta **1**, 18—46, 1928.

der Totalreflexion vielmehr einen sanft gebogenen Abfall bzw. Anstieg der eindringenden bzw. reflektierten Energie ergeben.

3. Die Güte der Spiegel konnte nur optisch beurteilt werden. Es wäre möglich, daß ein optisch einwandfreier Spiegel für die 1000 mal kleinere Wellenlänge der Röntgenstrahlen sehr schlecht ist. Dann könnte sich natürlich überhaupt keine regelmäßige Reflexion ausbilden, und ein Teil der Strahlung würde bei allen Winkeln absorbiert werden. Es würden also auch noch bei fast streifendem Einfall Photoelektronen ausgelöst werden. In der Tat sieht man beim Vergleich der Fig. 2 und 4, daß bei dem schon optisch geringwertigen Goldspiegel der Abfall viel flacher ist als bei Silber und Stahl.

Indessen kann man zeigen, daß bei dem streifenden Einfall unserer Versuchsbedingungen die Ansprüche an die Spiegelgüte für Röntgenstrahlen nicht wesentlich höher sind als im optischen Gebiet bei senkrechtem Einfall. Wie nämlich der eine von uns* bereits vor vielen Jahren ausgeführt hat, wird auch eine rauhe Oberfläche bei hinreichend streifendem Einfall zu einem guten Spiegel (z. B. im Optischen jede Postkarte). Zwischen der „Rauhigkeit“ h, d. h. dem normal zur „Oberfläche“ gemessenen Abstand der höchsten und tiefsten Stellen der Spiegelfläche voneinander, und der maximal auftretenden Wegdifferenz Δ zweier reflektierter Strahlen fand sich die Beziehung

$$\Delta = 2h \cdot \sin \vartheta.$$

Setzt man die „Rauhigkeit“ h gleich dem Abstand zweier Netzebenen in einem Kristall, und die Wegdifferenz $= n\lambda$, so ist dies natürlich nichts anderes als die heute sogenannte Braggsche Beziehung. In der Tat kann man die Rauhigkeit einer Kristalloberfläche dahin beschreiben, daß die äußerste Netzebene nur bruchstückweise vorhanden ist und dazwischen die sonst zweite (bzw. dritte, vierte usw.) Netzebene als oberste hervortritt. Dann ist die Rauhigkeit einfach gleich der Gitterkonstante oder einem Vielfachen derselben. Zum Zustandekommen einer scharfen Abbildung über den Spiegel hinweg ist erforderlich, daß $\Delta < \frac{1}{4}\lambda$ ist, so daß sich als „Grenzwinkel der regulären Reflexion“ ergibt

$$\sin \vartheta = \frac{\lambda}{8h}.$$

Auf die Messung dieses Winkels hat übrigens der eine** von uns eine Methode zur Prüfung des optischen Zustandes einer Oberfläche gegründet.

---

* Felix Jentzsch, Ann. d. Phys. **39**, besonders S. 1040—1041, 1912.

** Derselbe, ZS. f. techn. Phys. **7**, 310—312, 1926.

Nun geben bekanntlich Silberspiegel auch im äußersten Ultraviolett [$\lambda = 1800$ Å.-E.] bei senkrechtem Einfall noch ohne weiteres gute Bilder Daraus erhält man für die Rauhigkeit eines solchen Spiegels $h < \lambda/8$, also $h < 225$ Å.-E. Es ist immerhin bemerkenswert, daß die so gefundene „Rauhigkeit" h von der Größenordnung der Kristallite ist.

Wenn es sich nicht um größte Schärfe, sondern um das Zustandekommen von Reflexion überhaupt handelt, kann man allgemein, und besonders unbedenklich in unserem Falle, wo das Strahlenbündel nicht kreisförmig, sondern rechteckig begrenzt ist*, $\Delta \leqq \frac{1}{2}\lambda$ setzen. Mit Röntgenstrahlen [$\lambda = 1{,}54$ Å.-E.] findet man also für denselben Silberspiegel als Grenzwinkel der regulären Reflexion $\vartheta > \frac{\lambda}{4h}$ größer als etwa 6′.

Es ergeben sich demach Werte, die durchaus im Bereich der von uns verwandten Winkel liegen, mit anderen Worten, die Güte eines normalen Spiegels reicht auch für Röntgenstrahlen für Einfallswinkel bis etwa 10′ vollkommen aus. Allerdings ist die Grenze nicht weit und scheint bei dem von uns verwandten Goldspiegel bereits überschritten zu sein.

Für Mo-Strahlung würde der so berechnete Grenzwinkel nur etwa halb so groß sein. Aus den Figuren für Silber und Stahl ergibt sich aber, daß der Abfall gerade für Mo-Strahlung viel steiler als für Cu-Strahlung ist. Würde für das Auftreten von Photoströmen bei sehr kleinen Winkeln mangelnde Spiegelgüte die Ursache sein, müßte gerade das Gegenteil auftreten. Zusammenfassend wird man also sagen können, daß als Hauptgrund für das Auftreten von Photoströmen auch bei Winkeln, die wesentlich kleiner sind als der sogenannte Grenzwinkel der Totalreflexion, nicht mangelnde Güte der Oberfläche, sondern vielmehr das Hineinspielen der Absorption anzusehen ist, die natürlich bei Cu-Strahlung viel mehr ins Gewicht fällt als bei Mo-Strahlung.

Die Lage der Maxima. Aus den Figuren liest man folgende Tabelle für die Winkel, bei denen der Photostrom ein Maximum ist, ab.

Tabelle 1.

	Silber	Stahl	Gold
$\lambda = 1{,}5$ Å.-E.	26,5′	24,0′	—
$\lambda = 0{,}7$ „	15,0	12,5	14,5′

* Vgl. Hdb. d. Phys. von Geiger und Scheel, Bd. XVIII, S. 281 (Artikel Jentzsch).

Wir haben nun weiter noch die Brechungsindizes nach der Drude-Lorentzschen Dispersionstheorie berechnet:

$$\delta = 1 - n = \frac{2\pi e^2}{m} \sum \frac{N_j}{\omega^2 - \omega_j^2} = 2{,}711 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{s}{A} \sum \frac{Z_j}{\lambda^{-2} - \lambda_j^{-2}},$$

wobei N die Zahl der Elektronen im Kubikzentimeter, s das spezifische Gewicht, A das Atomgewicht, Z die Zahl der Elektronen im Atom und λ die Wellenlänge in Å-E. bedeuten. Für das Summenglied haben wir geschrieben

$$\left[\frac{2}{\lambda^{-2} - \lambda_K^{-2}} + (Z - 2)\,\lambda^2\right],$$

wobei λ_K die Wellenlänge der Absorptionskante für die K-Strahlung ist Die L-Schale haben wir also nicht berücksichtigt.

Der Grenzwinkel der Totalreflexion ist dann in bekannter Weise

$$\vartheta = \sqrt{2\delta},$$

so erhielten wir:

Tabelle 2.

	Silber	Stahl	Gold
λ = 1,5 Å.-E.	25,7′	26,6′	—
λ = 0,7 „	11,6	10,9	15,7′

Beim Vergleich der beiden Tabellen kann man eigentlich nur sagen, daß die Übereinstimmung zwischen unserer Messung und den theoretischen Werten in Anbetracht aller Fehlerquellen befriedigt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin bereits im Jahre 1927 ausgeführt. Fast sämtliche Hilfsmittel stammten von der Notgemeinschaft, der wir auch an dieser Stelle danken. Ferner sind wir dem Elektrophysik-Ausschuß sowie Herrn Geheimrat Nernst zu Dank verpflichtet.

Stuttgart und Jena, Weihnachten 1928.

Eine Methode zur Bestimmung der kritischen Spannungen und deren Anwendung auf Quecksilberdampf*.

Von V. Pavlov und Frl. N. Sueva.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1929.)

Als Zeichen eines Zusammenstoßes, bei welchem die ganze oder beinahe die ganze Energie des Elektrons auf das Atom übertragen wird, wurde die Änderung der Geschwindigkeitsverteilung im Elektronenbündel betrachtet, welche jedesmal auftritt, wenn die Elektronengeschwindigkeit die gesuchte sogenannte kritische Spannung erreicht oder ein wenig übersteigt. Experimentell wurde die relative Zahl der langsamen Elektronen im Bündel als Funktion der die Elektronen beschleunigenden Spannung V bestimmt. Die entsprechenden Kurven zeigten eine Reihe von Maxima, deren Lage zur Bestimmung der kritischen Spannungen diente. Die für $V > 4{,}66$ Volt erhaltenen Werte geben vollständig die schon früher bekannten kritischen Spannungen des Quecksilberdampfes wieder, d. h. enthalten eine Anzahl solcher kritischen Spannungen, und zwar 5,25 V; 5,75 V; 6,05 V; 6,30 V; 7,10 V; 7,45 V und 8,05 V, für welche entsprechende Spektrallinien unbekannt sind. Eine bedeutende Anzahl kritischer Spannungen wurde im Bereich zwischen 0,45 und 4,66 Volt gefunden, welche somit unter der ersten Anregungsstufe eines normalen Quecksilberatoms liegen: 0,45 V; 0,65 V; 0,95 V; 1,20 V; 1,40 V; 1,65 V; 1,80 V; 2,00 V; 2,25 V; 2,60 V; 2,85 V; 3,10 V; 3,45 V; 3,6 V; 3,85 V; 4,15 V und 4,40 V.

Einleitung. Bekanntlich verdanken wir Franck und Hertz** den unbestreitbaren Beweis der Existenz von unelasischen Stößen bei Zusammenstößen von Elektronen mit Atomen. Die bei diesen Zusammenstößen von den Elektronen eingebüßte Energie, gemessen in Volt der sie beschleunigenden Spannung, wird als „kritische“ Spannung bezeichnet, weil von diesem Werte an die Energie des Elektronenschwarms von den Atomen selektiv absorbiert und in andere Energieform verwandelt wird. Franck und Hertz haben gezeigt, daß die Elektronenenergie dabei zur Anregung des Atoms verbraucht wird und von letzterem in Form von Strahlung wieder abgegeben werden kann. Sie haben somit als Erste festgestellt, daß die kritischen Spannungen ein Maß für die vom Atom ausstrahlende Energie ist, d. h. unmittelbar die Energieniveaus des Atoms liefert. Die Spektralgesetze erlaubten andererseits, die Energieniveaus der Atome zu berechnen und folglich auch die Energieverluste der Elektronen im Gase vorauszusagen. Die nächstliegende Aufgabe des Experiments war somit, die aus optischen Angaben errechneten Energieniveaus der Atome mit

---

* Mitgeteilt auf dem VI. Physikerkongreß in Moskau am 6. August 1928.

** J. Franck und G. Hertz, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. **16**, 10, 457, 512, 1914.

den experimentell gefundenen kritischen Spannungen zu vergleichen. Besonders vollständig haben diese Aufgabe Franck und Einsporn* für Quecksilberdampf gelöst. Sie erhielten aber ein unerwartetes Resultat: sie fanden viel mehr kritische Spannungen, als es nach den aus der Optik bekannten Übergängen der Quecksilberatome aus dem Normalzustand in einen angeregten zu erwarten war. Die Angaben von Franck und Einsporn beziehen sich auf das Gebiet zwischen der ersten optischen Anregungsstufe ($1\,S - 2\,p_3$) und der Ionisierungsspannung, d. h. zwischen 4,66 und 10,4 Volt. Der eine der Verfasser** hat auch eine Nichtübereinstimmung der kritischen Spannungen mit dem System der optischen Energieniveaus festgestellt. Er hat bei Quecksilberdampf kritische Spannungen unter der ersten optischen Anregungsstufe (2,5 und 3,5 Volt) und über der Ionisierungsspannung (12,6 und 15,7 Volt) gefunden. Letztere konnten aber nicht, wie es bei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen zu erwarten war, als ganze Vielfache der optisch bekannten Energieniveaus dargestellt werden. Loyarte*** hat auch die kritischen Spannungen für Quecksilberdampf bestimmt und die Reihe von Franck und Einsporn über die Ionisierungsspannung hinaus erweitert. Er hat vier Werte für die kritische Spannung gefunden, welche nicht durch aufeinanderfolgende, den aus der Optik bekannten Niveaus entsprechende Energieverluste erklärt werden können. Endlich gibt Jarvis**** neue kritische Spannungen des Quecksilberdampfes unter der ersten optischen Anregungsstufe, zwischen 1,25 und 4,66 Volt, an. Diese kleinen Energieverluste bei Zusammenstößen von Elektronen mit Atomen galten, trotz der schon frühen Angaben von Åkesson, für nicht vollständig sichergestellt†. Zur Klärung dieser Frage wurde eine ausführliche und genauere Bestimmung der kritischen Spannungen des Quecksilberdampfes nach einer von den früher benutzten etwas abweichenden Methode unternommen.

Methode und Versuchsanordnung. Die Grundlage der Methode bildeten folgende Überlegungen. Bei Erreichung der kritischen Spannung tritt im durch ein Gas geschickten Elektronenbündel nicht nur eine Stromverminderung, d. h. voller Energieverlust der Elektronen bei deren „kritischen" Zusammenstößen mit den Atomen ein, sondern auch eine

---

* J. Franck und E. Einsporn, ZS. f. Phys. **2**, 18, 1920.
** V. Pavlov, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58**, 369, 1926.
*** Ramon G. Loyarte, Phys. ZS. **27**, 584, 1926.
**** C. W. Jarvis, Phys. Rev. **27**, 808, 1926.
† Siehe Compton und Mohler, Critical Potentials 1924, S. 125.

Geschwindigkeitsabnahme derjenigen Elektronen, welche nach den Zusammenstößen die Anode doch noch erreichen. Letzteres bezieht sich auf sämtliche Elektronen, deren Geschwindigkeit die kritische ein wenig übertrifft. Die im Elektronenbündel stets vorhandene Geschwindigkeitsverteilung ändert sich ohne Zusammentöße bei Vergrößerung der Geschwindigkeit in dem Sinne, daß die relative Zahl der langsamen Elektronen beständig abnimmt. Die Sachlage ändert sich natürlich, wenn die schnelleren Elektronen kritische Zusammenstöße zu erleiden beginnen — die relative Zahl der die Anode erreichenden langsamen Elektronen wird allmählich größer und erreicht ein Maximum, wenn die Geschwindigkeit der größten Zahl der Elektronen die kritische ein wenig übersteigt. Bei weiterer Steigerung der Geschwindigkeit des Bündels wird sie wieder kleiner. Die Anzahl der die Anode erreichenden langsamen Elektronen mit der Geschwindigkeit zwischen 0 und V Volt wird am größten, wenn die Geschwindigkeit der Hauptgruppe der Elektronen die kritische um V Volt übersteigt. Bei stetiger Vergrößerung der Geschwindigkeit des Elektronenbündels muß eine solche Steigerung der Anzahl der langsamen Elektronen, Erreichung eines Maximums und deren weitere Verminderung jedesmal stattfinden, wenn eine neue kritische Spannung passiert wird. Damit ein Maximum tatsächlich in Erscheinung tritt, ist natürlich erforderlich, daß die kritischen Spannungen nicht zu dicht aufeinanderfolgen. Um also naheliegende, z. B. 0,2 Volt voneinanderliegende kritische Spannungen auszusondern, muß die Änderung der relativen Zahl der langsamen Elektronen, deren Geschwindigkeiten im engen Bereich zwischen 0 und 0,2 Volt liegen, beobachtet werden.

Dementsprechend wurde beschlossen, bei der vorliegenden Untersuchung zur Bestimmung der kritischen Spannungen die Methode von Hertz* anzuwenden und sie dahin zu ergänzen, daß nicht die absolute, sondern die relative Zahl der langsamen Elektronen zwischen 0 und 0,2 Volt als Funktion der Elektronengeschwindigkeit gemessen wird**. Auf diese Weise werden zu gleicher Zeit zwei Erscheinungen registriert, einerseits die teilweise Absorption der Elektronenenergie, d. h. das Vorhandensein von Elektronen mit kleiner Restgeschwindigkeit (Hertz) und

---

* G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923.

** Diese Methode wurde zuerst von dem einen der Verfasser und seinem früheren Mitarbeiter A. Leipunsky für Quecksilberdampf angewandt (s. Pavlov, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges., l. c.). Nach derselben Methode wurden die kritischen Spannungen für einige andere Substanzen von Pavlov und Leipunsky, Nature **118**, 843, 1926, bestimmt.

andererseits die vollständige Absorption, d. h. die Verminderung der Gesamtzahl der die Anode erreichenden Elektronen (Franck und Hertz).

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben. Der Apparat bestand aus einem Glasrohr mit zwei Elektroden und zwei Netzen, wie er gewöhnlich für solche Zwecke benutzt wird. Die aus der Kathode K austretenden Elektronen werden durch die zwischen Netz und Kathode

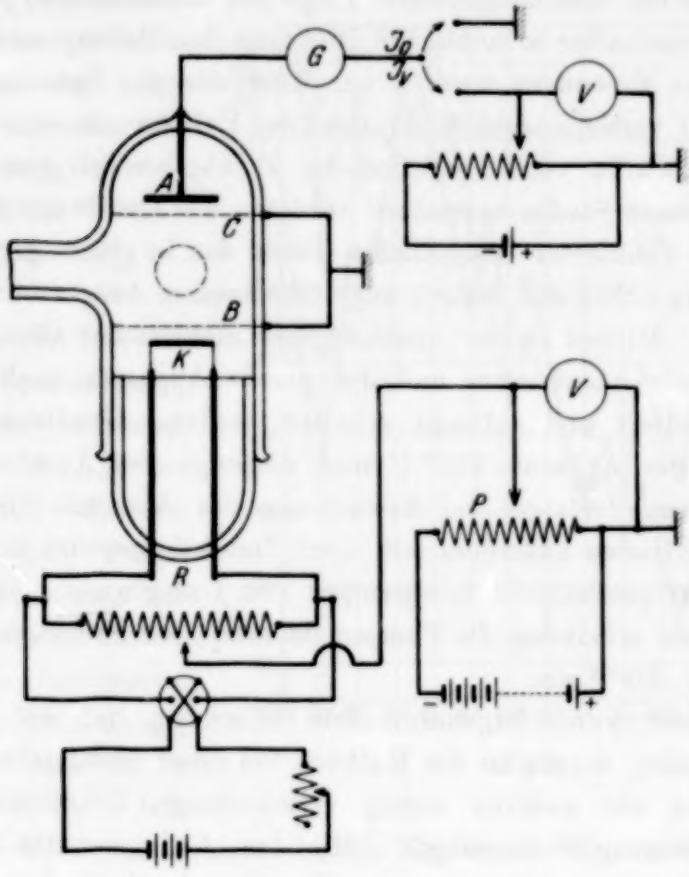


Fig. 1.

angelegte Potentialdifferenz V beschleunigt. Das 1 mm von der Kathode entfernte Netz ist geerdet. Die beschleunigten Elektronen treten weiter in den von den beiden Netzen begrenzten, 2,5 cm langen Raum BC, wo sie mit den Quecksilberatomen ohne äußeres Feld zusammenstoßen können, weil das zweite Netz C ebenfalls geerdet ist. Die 1 mm vom Netz C entfernte Anode A ist mit einem empfindlichen Galvanometer G und weiter mit dem Umschalter verbunden; mit Hilfe des letzteren kann die Anode entweder direkt geerdet (Strom J_0) oder mittels einer Batterie, deren positiver Pol wiederum geerdet ist, das negative Potential — 0,2 Volt erhalten (Strom $J_{0,2}$) werden. Die Kathode K bildeten zwei dünne

parallele Wolframdrähte. Parallel zur Kathode war ein großer Widerstand R geschaltet und an dessen Mitte das Potential V angelegt, um den bei verschiedenen Heizströmen verschiedenen Spannungsabfall längs der Wolframdrähte nicht in Betracht ziehen zu müssen. Dies war möglich, da hauptsächlich der mittlere Teil der Drähte die Ausstrahlung der Elektronen bewirkte und die Verwaschenheit der Elektronengeschwindigkeiten wegen des Spannungsabfalls längs der Kathode sehr unbedeutend war. Ein Umschalter erlaubte die Richtung des Heizstromes zu ändern, und sämtliche Messungen wurden zur Kontrolle des Spannungswertes V paarweise bei verschiedenen Richtungen des Heizstromes ausgeführt. Das Potential V wurde vom Potentiometer P abgezweigt und konnte in genügend kleinen Stufen verändert werden. Als Quelle des Quecksilberdampfes von definierter Dampfdichte diente das in einem gegenüber dem Raume BC zwischen den Netzen angeschmolzenem Ansatzrohr befindliche Quecksilber. Mittels zweier unabhängiger elektrischer Öfen konnte die Temperatur des Ansatzrohrs und des ganzes Apparats unabhängig voneinander reguliert und aufrecht erhalten werden. Größtenteils war die Temperatur des Apparats 100° C und diejenige des Ansatzrohrs 30° C. Die Evakuierung erfolgte bei Erwärmung des Apparats bis zu 350° C und der Elektroden außerdem mit einer Induktionsspule, mittels zweier hintereinander geschalteter Glaspumpen von Langmuir. Während der Beobachtungen arbeiteten die Pumpen dauernd; der Fremdgasdruck überstieg nicht $2 \cdot 10^{-5}$ mm.

Beobachtet wurde folgendermaßen. Nachdem sich der Dampfdruck eingestellt hatte, wurde an die Kathode bei einer bestimmten, von einer Versuchsreihe zur anderen wenig verschiedenen Heizstromstärke, die negative Spannung V angelegt. Mit dem Galvanometer wurden die J_0, $J_{0,2}$ und wiederum J_0 gemessen. Dann wurde die Spannung V stufenweise (meist in Intervallen von 0,05 V) erhöht und die der jeweiligen Spannung entsprechenden Ströme gemessen. Am Ende jeder Versuchsreihe wurde der Strom J_0 bei den Anfangswerten der Spannung wieder gemessen. Verwertet wurden nur diejenigen Beobachtungen und Beobachtungsreihen, bei welchen die Anfangs- und Endwerte des Stromes J_0 zusammenfielen. Die Beständigkeit reichte indessen nicht aus, um das ganze Intervall zwischen 0 und 10 Volt auf einmal zu durchschreiten. In einem Strich konnte das Gebiet von etwa 2 Volt umfaßt werden und die Untersuchung des gesamten Gebiets mußte in Teilen geschehen.

Die Zahl der langsamen Elektronen wurde als Differenz einerseits des vollen Stromes von der direkt geerdeten Empfangselektrode A und

andererseits des Stromes von derselben Elektrode, wenn letztere das negative Potential — 0,2 V erhielt. Der zweite Strom war kleiner als der erste, weil dabei sämtliche Elektronen mit der Geschwindigkeit unter 0,2 Volt im Raume zwischen dem Netze C und der Empfangselektrode von der Potentialdifferenz 0,2 Volt verzögert wurden und letztere nicht erreichen konnten. Da der erste (größere) Strom bei uns mit J_0 und der zweite mit $J_{0,2}$ bezeichnet ist, so ist die gesuchte relative Zahl der langsamen Elektronen mit der Geschwindigkeit zwischen 0 und 0,2 Volt

$$N_{0-0,2} = \frac{J_0 - J_{0,2}}{J_0}.$$

Werden aus den bei verschiedenen Spannungen V beobachteten Strömen Werte von $N_{0-0,2}$ berechnet und Kurven $N_{0-0,2} = f(V)$ aufgetragen, so kann man aus letzteren die kritischen Spannungen bestimmen. Es sei $(N_{0-0,2})_{\text{Max}} = f(V_1)$. Dann ist in Volt: $V_1 = V_K + 0{,}2$, oder $V_K = V_1 - 0{,}2$. Damit also die Maxima der Kurven $N_{0-0,2}$ direkt die kritischen Spannungen liefern, müssen die Kurven um 0,2 Volt nach den kleineren Spannungen zu verschoben werden. Sämtliche hier angeführte Kurven sind schon um diesen Betrag geändert.

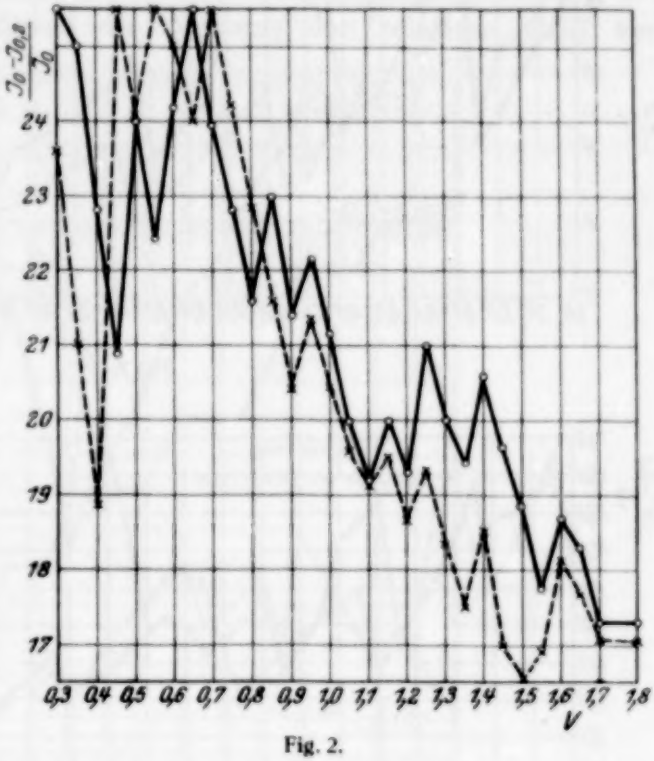


Fig. 2.

Ergebnisse. Um den erhaltenen kritischen Spannungen größere Sicherheit zu verbürgen, wurde vor allem die tatsächliche Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen geprüft. Für eine Wolframkathode wurden Kurven mit einem Maximum der Elektronen bei der angelegten Spannung V erhalten. Toriertes Wolfram ergab eine unbeständige Verschiebung der Elektronengeschwindigkeiten und wurde daher beiseite gelassen. Diejenigen bei verschiedenen Richtungen des Heizstromes erhaltenen Kurvenpaare, welche einigermaßen bedeutende Abweichungen der Maxima lieferten, wurden überhaupt nicht berücksichtigt. Die hier angeführten Kurven

zeigen für jedes Kurvenpaar eine gute Übereinstimmung. Die endgültigen Werte für die Maxima wurden als Mittel vieler Kurven-

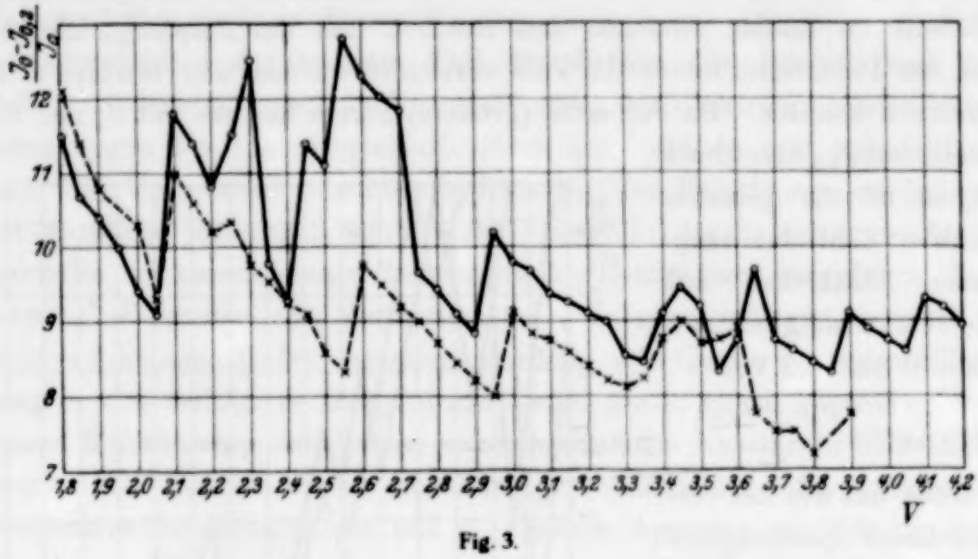


Fig. 3.

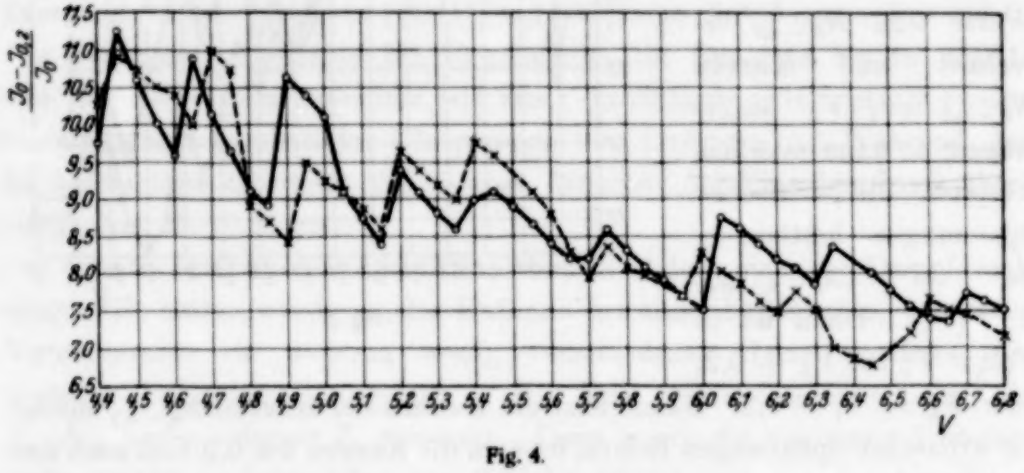


Fig. 4.

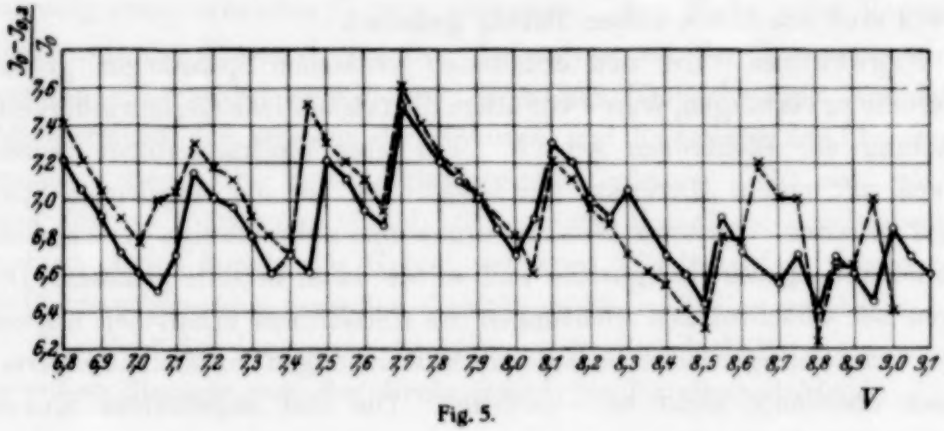


Fig. 5.

paare gewonnen. In den Fig. 2, 3, 4 und 5 sind einige solcher Kurvenpaare für verschiedene Spannungsbereiche wiedergegeben. Wie man sieht, kommt eine Abweichung der Maxima um 0,1 Volt recht häufig vor; das ist auch nicht zu verwundern, da die Genauigkeit eines jeden von ihnen etwa 0,05 Volt ist. Die erhaltenen Kurven erlauben somit, die Maxima jedenfalls bis auf 0,1 Volt, im günstigsten Falle sogar bis auf 0,05 Volt genau zu bestimmen. Fig. 6 zeigt anschaulich den Vorteil, welchen die Messung der relativen Zahl der

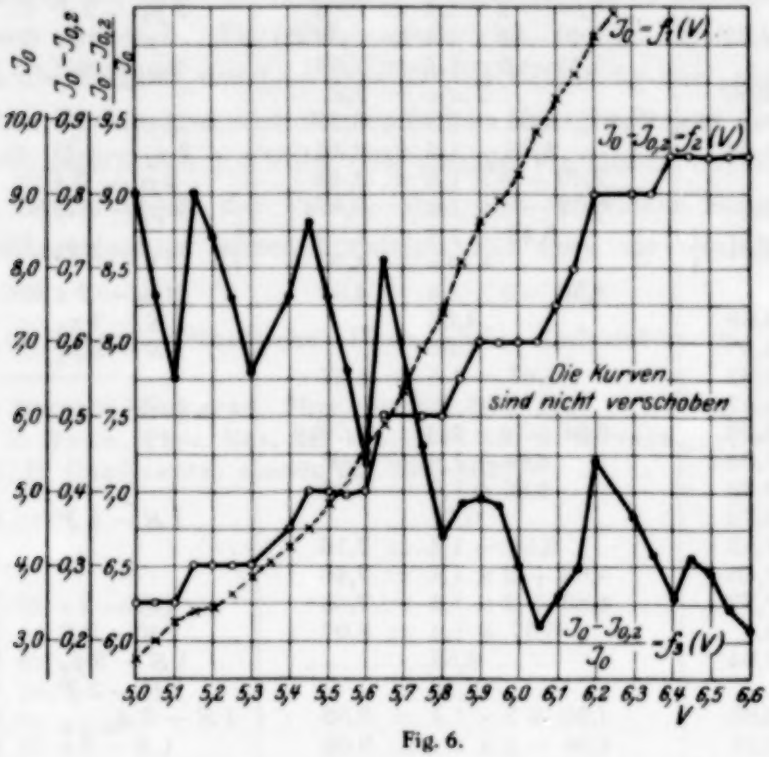


Fig. 6.

Elektronen liefert. Hier sind für denselben Spannungsbereich drei Kurven aufgetragen: $J_0 = f_1(V)$ nach Franck und Hertz, $J_0 - J_{0,2} = f_2(V)$ nach Hertz* und $\frac{J_0 - J_{0,2}}{J_0} = f_3(V)$ nach der in dieser Arbeit angewandten Methode.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die weniger sicheren Werte, welche nicht in allen Kurven auftretenden Maximis entsprechen, oder welche aus einer kleinen Zahl von Punkten bestimmt wurden, sind mit einem Stern versehen. In der zweiten Spalte der Tabelle sind die Angaben von Jarvis (bis 4,68 V) und Franck und

* Siehe auch I. C. Morris, Phys. Rev. **32**, 636, 1928.

Tabelle 1.

V_k in Volt		Zuordnung nach Loyarte	Entsprechende optische Übergänge
0,45		$4{,}66 - 3 \times 1{,}4 = 0{,}46$	
0,65		$4{,}86 - 3 \times 1{,}4 = 0{,}66$	$2\,p_3 - 2\,p_1 = 0{,}77$
0,95 *		$6{,}67 - 4 \times 1{,}4 = 1{,}07$ (?)	
1,20	1,23	$5{,}43 - 3 \times 1{,}4 = 1{,}23$	$2\,p_1 - 2\,P = 1{,}24$
1,40 *		$\Delta\nu = 1{,}4$	
1,65		$8{,}58 - 5 \times 1{,}4 = 1{,}58$ (?)	
1,80 *		$4{,}66 - 2 \times 1{,}4 = 1{,}86$	
2,00		$4{,}86 - 2 \times 1{,}4 = 2{,}06$	$2\,p_3 - 2\,P = 2{,}01$
2,25	2,21	$7{,}69 - 4 \times 1{,}4 = 2{,}09$ (?)	$2\,p_1 - 2\,s = 2{,}26$
2,60		$5{,}43 - 2 \times 1{,}4 = 2{,}63$	$2\,p_1 - 2\,S = 2{,}45$
2,85 *	2,80	$2\,\Delta\nu = 2{,}8$	
3,10		$4{,}66 - 1{,}4 = 3{,}26$	$2\,p_3 - 2\,s = 3{,}03$
3,45	3,44	$4{,}86 - 1{,}4 = 3{,}46$	$2\,p_1 - 3\,D = 3{,}37$
3,60 *		$7{,}69 - 3 \times 1{,}4 = 3{,}49$	$2\,p_1 - 3\,s = 3{,}7$
3,85	3,8	$6{,}67 - 2 \times 1{,}4 = 3{,}87$	$2\,p_1 - 3\,S = 3{,}77$
4,15	4,21	$5{,}43 - 1{,}4 = 4{,}03$ $3\,\Delta\nu = 4{,}20$	$2\,p_3 - 3\,D = 4{,}14$
4,40		$8{,}58 - 3 \times 1{,}4 = 4{,}38$	$2\,p_3 - 3\,s = 4{,}47$
4,65	4,68	4,66	$1\,S - 2\,p_3 = 4{,}66$
4,95	4,9	4,86	$1\,S - 2\,p_2 = 4{,}86$
5,25	5,32	$6{,}67 - 1{,}4 = 5{,}27$	
5,45	5,47	5,43	$1\,S - 2\,p_1 = 5{,}43$
5,75	5,76	$8{,}58 - 2 \times 1{,}4 = 5{,}78$	
6,05	6,04	$4{,}66 + 1{,}4 = 6{,}06$	
6,30	6,30	$4{,}86 + 1{,}4 = 6{,}26$	
6,65	6,73	6,67	$1\,S - 2\,P = 6{,}67$
7,10	7,12	$8{,}58 - 1{,}4 = 7{,}18$	
7,45	7,46	$4{,}66 + 2 \times 1{,}4 = 7{,}46$	
7,70	7,73	$4{,}86 + 2 \times 1{,}4 = 7{,}66$	$1\,S - 2\,s = 7{,}69$
8,05	8,1	$6{,}67 + 1{,}4 = 8{,}07$	$1\,S - 2\,S = 7{,}88$
8,55	8,64	8,58	$1\,S - 3\,p_2 = 8{,}58$
8,75		8,79	$1\,S - 3\,P = 8{,}79$
8,85	8,86	$4{,}66 + 3 \times 1{,}4 = 8{,}86$	$1\,S - 3\,d_{1,2,3} = 8{,}80$
9,0	9,21	$4{,}86 + 3 \times 1{,}4 = 9{,}06$	$1\,S - 3\,s = 9{,}13$
9,45		$6{,}67 + 2 \times 1{,}4 = 9{,}47$	$1\,S - 4\,d_{1,2,3} = 9{,}5$

Einsporn für kleine Dampfdrucke (außer der Spannung 8,1 V) enthalten. Die in dieser Arbeit gemessenen Werte entsprechen einem kleinen Quecksilberdruck, etwa 0,003 mm. Bei größerem Dampfdruck wurden die Maxima weniger scharf und für eine genaue Messung unbrauchbar.

Zurzeit scheint es nicht möglich zu sein, den erhaltenen Resultaten eine befriedigende Erklärung zu geben. Wenn man annimmt, daß die gefundenen kritischen Spannungen tatsächlich dem Quecksilberatom zugehören *, so ist man gezwungen vorauszusetzen, daß die von den Atomen absorbierte Elektronenenergie auch in eine von der bei optischer

* Die Frage nach der Reinheit des Quecksilbers und der Anwesenheit von Molekülen im Dampfe wurde nicht näher untersucht.

Anregung abweichende Energieform übergehen kann, in eine Energieform, die sich im Atom ansammelt und sich eventuell in Strahlung verwandelt. Loyarte* meint, daß dies die Rotationsenergie des Atoms ist. Eine Reihe von Arbeiten** zeigt, daß Quecksilberatome mehrere metastabile Zustände mit großer Verweilzeit aufweisen und sich demnach in verschiedenen Anfangszuständen befinden und verschiedene kritische Spannungen haben können. Doch liegen die von ihnen angegebenen metastabilen Zustände höher als 4,66 *V*, während die von uns gefundenen kritischen Spannungen auf das Vorhandensein solcher Zustände unterhalb 4,66 Volt hinweisen würden. Zur Orientierung ist in der dritten Spalte der Tabelle die Methode von Loyarte für die Erhaltung der „nichtoptischen" kritischen Spannungen aus den optischen Energieniveaus durch Addition und Subtraktion von 1,4 Volt, oder ganzen Vielfachen davon, ausgenutzt. In der vierten Spalte der Tabelle sind alle möglichen Energiestufen des Quecksilberatoms in seinen normalen und zwei metastabilen Zuständen angegeben.

Leningrad, Staatliches Phys.-Techn. Laboratorium.

---

* Ramon G. Loyarte, Phys. ZS. **28**, 904, 1927.

** H. Webb, Phys. Rev. **24**, 113, 1924: H. A. Messenger, ebenda **29**, 962, 1926; J. H. Coulliette, ebenda **32**, 636, 1928.

Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Quecksilberhydrids.

Von **W. Kapuściński** und **J. G. Eymers** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1929.)

Die Intensitätsverteilung in neun Banden des Quecksilberhydrid-Bandenspektrums wurde bei verschiedenen Entladungsbedingungen photometrisch untersucht und mit der Theorie von Hill und van Vleck verglichen. Die Resultate sind in Tabellen und Kurven zusammengestellt worden. Es ergibt sich eine Abweichung von der theoretischen Verteilung in dem Sinne, daß die höheren Rotationszustände relativ zu stark vertreten sind. Bei sechs Banden wurde die Stelle des plötzlichen Abbruchs (Ende der Banden) bestimmt. Einige Ergänzungen und Berichtigungen der Hultén schen Tabellen wurden in einen Anhang zusammengestellt.

Die Anzahl der quantitativen photometrischen Untersuchungen in den Bandenspektren ist bis jetzt ziemlich gering. Bei dem hohen Grade der Entwicklung, den die Theorie der Bandenspektren in den letzten Jahren erreicht hat, scheint es erwünscht, auch die Intensitätsverhältnisse in den Bandenspektren messend zu verfolgen. Im Rahmen der Arbeiten über analoge Probleme, die im Utrechter Institut ausgeführt werden*, haben wir unternommen, die Intensitäten in dem Bandenspektrum des Quecksilberhydrids zu untersuchen. Dabei haben wir uns als Hauptzweck gestellt, die Intensitätsverteilung innerhalb der Banden zu bestimmen, die neuen theoretischen Formeln (Hill und van Vleck**) und die Existenz der Maxwellschen Verteilung der Rotationsenergie zu prüfen, sowie auch die Frage des plötzlichen Abbruchs der Banden, der bei einigen Bandenspektren festgestellt wurde, hier näher zu untersuchen.

Wir haben dies Bandenspektrum gewählt, weil es als ein Beispiel des Übergangs $^2P \rightarrow {}^2S$ gelten kann, bei welchem, von allen bekannten Spektren dieser Art, der Anfangszustand des Moleküls sich am meisten dem Hundschen Falle *a* nähert***; es erschien daher interessant, die theoretischen Betrachtungen zunächst in einem möglichst einfachen Falle zu prüfen.

---

* L. S. Ornstein und W. R. van Wyk, ZS. f. Phys. **49**, 315, 1928.

** E. L. Hill and J. H. van Vleck, Phys. Rev. **32**, 250, 1928.

*** Vgl. R. S. Mulliken, ebenda, S. 388.

Was die experimentelle Seite der Untersuchung betrifft, so eignet sich dies Spektrum gut zur photometrischen Arbeit, weil, wegen des kleinen Trägheitsmoments, die Linienabstände bedeutend sind, so daß es im allgemeinen wenig störende Überlagerung der Linien gibt.

Experimentelle Anordnung. Als Lichtquelle diente ein Entladungsrohr, bestehend aus zwei kugelförmigen Gefäßen, die durch eine Kapillare verbunden waren. Während der Aufnahmen wurde diese „end-on" auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Das Rohr, mit Oxydglühkathode versehen, wurde mit Gleichstrom betrieben; die Spannung an den Elektroden betrug ungefähr 400 Volt, die Stromstärke variierte bei verschiedenen Versuchen von 0,6 bis 50 mA. Der Wasserstoff wurde durch ein Palladiumröhrchen eingeführt und der Druck wurde mittels eines kleinen U-förmigen Quecksilbermanometers, das an das Rohr angeschmolzen war, bestimmt. Das Rohr wurde in einen elektrischen Ofen gebracht und der Druck des gesättigten Quecksilberdampfes ließ sich leicht durch Änderung der Ofentemperatur regulieren. Als Spektrograph diente ein 1 m-Gitter von Wood mit 30000 Linien auf den Zoll in Rowland-Aufstellung, das sich durch große Lichtstärke in erster Ordnung und Feinheit der Linien auszeichnet. Die Dispersion betrug 8,5 Å/mm. Die Belichtungszeiten variierten je nach den Bedingungen von 30 Sek. bis 3 Std. Von jedem spektralen Gebiet wurden auf derselben Platte einige Aufnahmen gemacht, die sich durch die Belichtungszeit unterschieden, um sowohl die stärksten wie die schwächsten Teile der Banden in den für photometrische Zwecke günstigsten Schwärzungen zu erhalten. Um den Einfluß der Entwicklungseffekte möglichst zu eliminieren, haben wir als Schwärzungsmarken Linien des Quecksilberspektrums benutzt, wobei das Licht einer auf konstanter Spannung brennenden Quecksilberlampe mittels geeichter photographischer Abschwächer in bekannten Stufen abgeschwächt wurde. Dadurch erreichte man, daß die Schwärzungsmarken praktisch das gleiche Aussehen hatten wie die zu messenden Linien.

Um den Einfluß der variablen Plattenempfindlichkeit und der Absorption in der Rohrwand eliminieren zu können, wurden auf jede Platte kontinuierliche Spektren einer geeichten Wolframlampe aufgedruckt.

Die Platten wurden mit einem Mollschen Mikrophotometer durchphotometriert. Die relativen Intensitäten der Linien bei verschiedenen Aufnahmen wurden auf eine derselben reduziert und der Mittelwert bestimmt, wobei den verschiedenen Aufnahmen verschiedene Gewichte zugeschrieben wurden, je nach der geschätzten Genauigkeit der Messung. In

den Fällen, wo die Aufnahmen einen merkbaren kontinuierlichen Untergrund zeigten, wurde an die Intensität der Linien eine entsprechende Korrektion angebracht.

Der Ausmessung wurden folgende Banden unterzogen: vom System $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S$ die Banden

4520 [$n: 0 \rightarrow 3$], 4394 [$n: 0 \rightarrow 2$], 4219 [$n: 0 \rightarrow 1$], 4017 [$n: 0 \rightarrow 0$] und 3728 [$n: 1 \rightarrow 0$];

vom System $^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S$

3785 [$n: 0 \rightarrow 2$], 3647 [$n: 0 \rightarrow 1$] und 3500 [$n: 0 \rightarrow 0$],

und vom System $^2S \rightarrow {}^2S$ die Bande

3057 [$n: 0 \rightarrow 1$].

Bande 4017 Å.

Linien-nummer	P_1		P_2		Q_1		Q_2		R_1		R_2	
	Int.	$f(J)$	Int.	$f(J)$	Int.	$f(J)$	Int.	$f(J)$	Int.	$f(J)$	Int.	$f(J)$
1	—	—	—	—	—	0,333	42,8	0,333	26,1	0,167	23,1	0,167
2	23,6	0,167	—	0,167	—	0,53	60,2	0,534	39,2	0,300	—	0,300
3	35,2	0,300	(26,1)	0,30	—	0,76	—	0,78	—	0,425	45,6	0,43
4	48,2	0,425	—	0,43	—	1,00	—	1,03	57,0	0,55	51,0	0,56
5	(56,3)	0,55	—	0,56	(111)	1,24	—	1,28	—	0,67	—	0,695
6	—	0,67	(96,5)	0,69	(116)	1,49	—	1,54	—	0,79	62,2	0,83
7	—	0,79	—	0,82	(113)	1,73	(116)	1,80	66,4	0,91	63,5	0,96
8	62,7	0,92	(83,5)	0,95	(123)	1,96	(116)	2,06	66,2	1,03	61,5	1,10
9	62,7	1,03	73,1	1,08	(106)	2,18	(121)	2,33	59,0	1,14	—	1,23
10	56,2	1,15	75,2	1,22	—	2,40	115	2,58	54,4	1,25	56,9	1,36
11	51,0	1,27	68,0	1,35	—	2,63	98,0	2,83	47,0	1,37	49,5	1,50
12	—	1,39	—	1,49	(94)	2,87	—	3,09	43,8	1,49	44,4	1,64
13	42,7	1,51	59,1	1,63	(87)	3,09	77,0	3,36	37,2	1,60	42,8	1,77
14	40,8	1,62	(47,5)	1,76	—	3,31	71,0	3,64	33,5	1,71	36,0	1,90
15	—	1,73	(45,5)	1,89	59,0	3,54	—	3,92	29,8	1,82	31,0	2,04
16	29,8	1,84	—	2,03	48,5	3,76	55,3	4,20	26,4	1,93	27,5	2,19
17	—	1,95	(38,1)	2,17	41,2	3,99	47,5	4,49	22,3	2,04	23,2	2,33
18	19,9	2,06	26,9	2,31	36,6	4,21	42,0	4,78	18,2	2,15	18,8	2,47
19	(17,4)	2,17	24,3	2,45	31,8	4,43	36,0	5,06	16,4	2,26	—	2,61
20	(14,1)	2,28	22,3	2,60	28,2	4,65	31,9	5,35	14,5	2,37	—	2,76
21	12,8	2,39	18,4	2,74	26,4	4,87	—	5,64	—	2,48	—	2,90
22	(12,3)	2,50	17,2	2,88	22,8	5,08	—	5,94	—	2,59	12,6	3,04
23	10,0	2,60	14,9	3,02	21,9	5,28	—	6,23	10,7	2,69	(10,1)	3,19
24	—	2,71	12,9	3,17	17,3	5,49	20,7	6,52	9,0	2,80	(8,9)	3,34
25	(10,9)	2,82	(13,0)	3,31	15,4	5,7	—	6,81	7,8	2,90	—	3,49
26	7,3	2,92	10,6	3,45	13,8	5,9	—	7,10	—	3,00	—	3,64
27	7,1	3,03	9,1	3,60	—	6,1	13,3	7,4	—	3,1	—	3,79
28	5,8	3,13	—	3,74	10,4	6,3	—	7,7	—	3,2	—	3,94
29	—	3,24	—	3,89	9,0	6,5	—	8,0	—	3,3	—	4,09
30	—	3,34	—	4,05	6,9	6,7	—	8,3	—	3,4	—	4,25
31	—	3,45	5,0	4,21	—	6,9	—	8,6	—	3,5	—	4,40

Bande 4219 Å.

Linien-nummer	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
1	—	—	27,2	23,0	13,2	13,5
2	12,7	13,3	—	36,4	20,4	22,0
3	20,6	(22,7)	(48,5)	48,6	26,9	31,4
4	31,5	(28,8)	(61)	60,7	29,8	—
5	34,0	—	72	68,9	33,0	36,0
6	38,0	(38,5)	73,5	—	34,5	36,7
7	37,8	49,2	74,8	79,0	34,7	35,4
8	36,9	45,5	74,6	—	33,4	—
9	(37)	43,0	72,6	68,9	31,4	34,5
10	35,5	42,2	65,4	65,6	27,3	—
11	31,8	38,9	59,0	60,1	—	—
12	30,0	36,3	55,0	53,1	26,4:	27,0
13	26,5	—	47.0	47,9	19,4	22,6
14	22,6	27,2	38,8	42,4	16,7	19,2
15	—	25,9	33,8	35,9	14,5	(15,8)
16	15,7	20,7	29,7	30,7	12,1	(13,8)
17	—	18,3	25,1	27,0	10,7	11,8
18	11,8	15,4	21,4	22,8	9,4	9,2
19	9,3	(10,8)	17,8	18,6	—	—
20	8,4	10,6	15,2	—	—	—
21	7,0	9,9	12,8	—	—	—
22	2,0	8,6	11,6	—	—	—
23	—	7,0	—	—	—	—

Bande 4394 Å.

Linien-nummer	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
1	—	—	23,6	(19,8)	—	—
2	13,0	—	35,6	(30,1)	18,2	19,1
3	(15,5)	—	43,8	(42,4)	19,9	25,9
4	(30,1)	25,8	50,6	(50,0)	22,7	(33,5)
5	32,4	32,5	—	—	23,2	—
6	—	—	61,4	(57,2)	21,4:	—
7	36,9	34,3	61,6	62,2	24,0	—
8	—	33,4	62,5	(66,0)	21,9:	—
9	32,2	31,0	—	—	21,9	28,4
10	—	29,0	—	53,6	18,5	25,4
11	25,7	26,5	—	45,2	15,7	—
12	(18,9)	22,7	—	38,0	12,0	—
13	(16,8)	—	31,0	—	10,2	—
14	—	17,3	26,9	25,4	9,7	—
15	12,4	13,5	—	20,7	7,7	—
16	—	—	—	15,6	—	—
17	—	4,8	—	—	—	—

Bande 4520 Å.

Linien-nummer	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
1	—	—	42,3	34,5	18,4	—
2	26,2	(23,0)	75,0	—	29,5	42,6
3	46,0	(36,5)	91,0	88,0	41,5	57,0
4	56,3	41,4	104	109	44,4	68,0
5	59,8	47,2	116	118	47,0	77,0
6	—	53,0	119	125	46,8	79,0
7	65,9	57,2	110	119	48,8	68,5
8	50,2	47,5	86,0	104	35,1	59,3
9	—	43,5	—	79,0	—	42,7

Bande 3728 Å.

Linien-nummer	R_1	R_2
1	118	113
2	180	152
3	—	181
4	—	—
5	265	—
6	250	—
7	—	227
8	235	218
9	222	206
10	210	195
11	195	179
12	196:	—
13	150	167
14	—	—
15	—	—
16	—	148

Bande 3500 Å.

Linien-nummer	P_1		P_2		Q_1		Q_2		R_1		R_2	
	Int.	$f(J)$	Int.	$f(J)$	Int.	$f(J)$	Int.	$f(J)$	Int.	$f(J)$	Int.	$f(J)$
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,50	51,5	0,50
2	—	—	—	—	40,8	0,40	41,2	0,40	50,8	0,60	50,9	0,60
3	—	0,101	—	0,099	—	0,69	57,5	0,68	—	0,72	—	0,70
4	—	0,215	—	0,212	66,4	0,96	68,0	0,94	—	0,84[b]	60,7	0,82[b]
5	—	0,340	35,0	0,325	72,8	1,23	80,0	1,19	—	0,97	56,8	0,94
6	—	0,465	—	0,445	82,1	1,49	—	1,44	—	1,10	—	1,06
7	32,0	0,59	39,5	0,565	82,0	1,76	90,0	1,69	—	1,23	50,0	1,17
8	—	0,72	—	0,68	—	2,03	81,0	1,93	—	1,35	—	1,29
9	—	0,85	40,7	0,80	—	2,31	79,8	2,16	—	1,48	(23,5)	1,40
10	—	0,98	36,2	0,91	—	2,57	68,8	2,39	—	1,62	—	1,51
11	25,0	1,11	—	1,03	—	2,83	—	2,63	—	1,76	32,9	1,62
12	23,7	1,24	—	1,14	—	3,09	—	2,87	33,2	1,90	—	1,74
13	32,0	1,37	—	1,26	—	3,36	48,8	3,09	28,1	2,03	27,3	1,85
14	28,4	1,52	—	1,38	—	3,64	—	3,31	24,8	2,17	—	1,97
15	—	1,66	16,2	1,50	—	3,92	—	3,54	—	2,31	—	2,08
16	24,0	1,79	—	1,61	—	4,20	29,0	3,76	—	2,45	—	2,19
17	—	1,93	—	1,72	25,8	4,49	26,7	3,99	—	2,60	—	2,30
18	—	2,07	—	1,83	20,9	4,78	—	4,21	—	2,74	—	2,42
19	9,15	2,21	—	1,94	20,3	5,06	—	4,43	—	2,88	—	2,53
20	—	2,35	—	2,04	20,6	5,35	—	4,65	—	3,02	—	2,65

Bande 3785 Å.

Linien-nummer	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
1	—	—	—	—	138	138
2	—	—	—	—	149	154
3	—	61,5	187	—	168	—
4	—	81,0	206	195	175	—
5	102	—	228	220	(208)	163
6	115	—	258	235	195	165
7	—	(112)	265	230	—	153
8	133	—	258	212	170	122
9	131	149	253	190	158	111
10	129	—	—	145	122	—
11	124	—	165	105	—	—
12	—	112	153	—	—	—
13	(116):	—	139	—	—	—
14	(100)	90,5	—	—	—	—
15	(80)	—	—	—	—	—

Bande 3647 Å.

Linien-nummer	R_1	R_2
1	265	—
2	—	285
3	315	305
4	—	346
5	350	288
6	328	265
7	322	—
8	311	178
9	—	(285)
10	200	240
11	126	92
12	135	(155)
13	144	—
14	105	—

Bande 3057 Å.

Linien-nummer	P_1		P_2		Linien-nummer	P_1		P_2	
	Int.	$f(j)$	Int.	$f(j)$		Int.	$f(j)$	Int.	$f(j)$
1	—	—	—	—	11	—	10,5	233	11,5
2	—	1,33	—	2,40	12	76	11,5	217	12,5
3	—	2,40	108	3,43	13	68	12,5	224	13,5
4	—	3,43	—	4,45	14	67	13,5	176	14,5
5	52,0	4,45	165	5,46	15	54	14,5	155	15,5
6	57,8	5,45	184	6,46	16	49	15,5	131	16,5
7	—	6,46	210	7,47	17	31	16,5	111	17,5
8	(177)	7,46	236	8,47	18	26	17,5	103	18,5
9	130	8,46	233	9,47	19	25,7	18,5	95	19,5
10	139	9,47	—	10,5					

In den Banden 3647 und 3728 wurden dabei nur die *R*-Serien ausgemessen, weil die häufige Überlagerung der Linien sich in diesem Gebiet für andere Serien besonders stark bemerkbar machte. Die Linien wurden nach den umfangreichen Tabellen von Hulthén* identifiziert. An einigen Stellen hat es sich als nötig erwiesen, die dort angegebenen Daten zu ergänzen; näheres darüber findet man am Ende der Arbeit zusammengestellt.

In den vorstehenden Tabellen geben wir die Resultate der Messungen, wobei die ursprüngliche Hulthénsche Bezeichnung der Linien gebraucht wurde. Die zweite Kolonne enthält die gemessenen relativen Intensitäten der Linien; ferner findet man bei den Banden 4017, 3500 und 3057 in einer dritten Kolonne die Werte der Funktion $f(j)$ (siehe oben). (In den Tabellen bedeutet : unsicher, () durch Analyse bestimmt.)

Hill und van Vleck haben in einer wichtigen Arbeit** die Formeln angegeben, welche die Intensitäten der Bandenlinien in Dublettspektren zu berechnen gestatten, in dem Falle, wo sowohl der Anfangs- wie auch der Endzustand des Moleküls jedem beliebigen Typus zwischen den Hundschen Typen *a* und *b* entspricht (Wert des Kopplungsparameters λ zwischen ∞ und 0). Im Falle des $^2P \rightarrow {}^2S$-Systems des HgH können wir den Wert von λ der von Mulliken*** gegebenen Zusammenstellung entnehmen; für kleine j-Werte beträgt er etwa 560. Diese Zahl wurde vorläufig als für alle j-Werte gültig angenommen, und mit ihr wurden nun die in den Tabellen angegebenen Übergangs- und Gewichtsfaktoren $f(j)$ berechnet. Wenn man die beobachteten Intensitäten durch $f(j)$ dividiert, erhält man

* E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925; ebenda **50**, 319, 1928.
** E. Hill und J. H. v. Vleck, Phys. Rev. **32**, 250, 1928.
*** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 392, 1928.

eine Verteilung, die im Falle des thermischen Gleichgewichts eine Maxwellsche Verteilung sein sollte. Die Resultate haben wir in Form der Kurven für einige typische Beispiele angegeben (Fig. 1 und 2). Im Falle der Maxwellschen Verteilung sollten die Kurven gerade Linien sein. Wie die Abbildungen zeigen, läßt sich, besonders bei größeren j, eine deutliche, systematische Abweichung bemerken, in dem Sinne, daß die höheren j-Zustände relativ begünstigt sind. Es erhebt sich natürlich die Frage, ob dies Verhalten — bei Beibehalten der Annahme des thermischen Gleich-

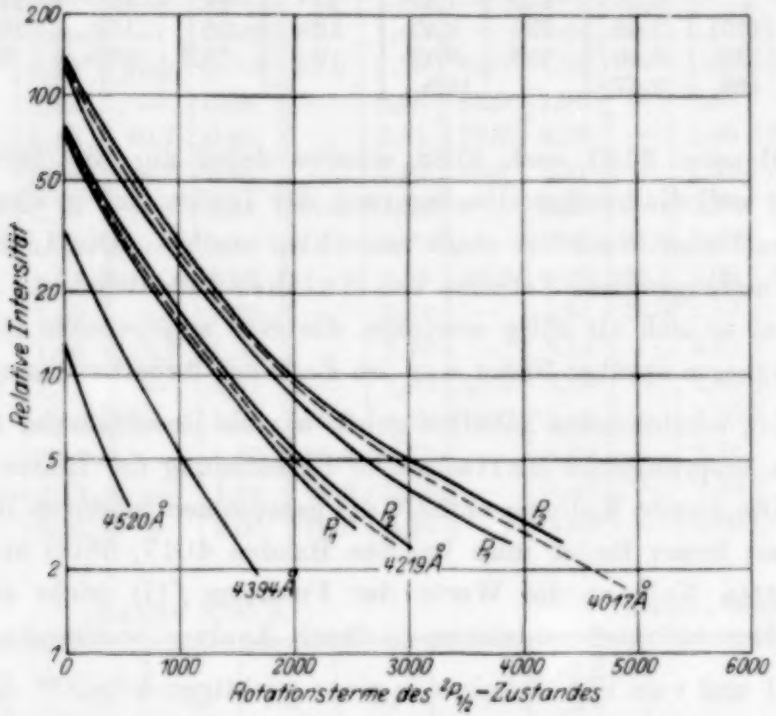


Fig. 1.

Als Abszissen sind Werte der Rotationsterme des schwingungslosen $^2P_{1/2}$-Zustands (Anfangszustand der betreffenden Banden), als Ordinaten (logarithmisch) die durch $f(j)$ dividierten relativen Intensitäten innerhalb der Banden aufgetragen. Die gestrichelten Kurven geben den gemittelten Verlauf der Serien Q_1, Q_2, R_1, R_2 an, die Kurven für 4520 und 4394 den gemittelten Verlauf aller sechs Serien.

gewichts — durch Verkleinerung von λ bei wachsendem j als Äußerung der fortschreitenden Entkopplung des Elektronenspins von der Kernachse erklärt werden könnte. Diese Annahme würde einen schnell mit j wachsenden Unterschied in den Intensitäten der Serien mit verschiedenen unteren Indizes (1 und 2) unmittelbar zur Folge haben. Freilich ist eine derartige Aufspaltung der Intensitäten bei einigen Banden (4017 und 4219 Å) vorhanden, besonders in den P-Serien, weniger bei Q- und R-Serien, aber Größe und Verlauf der Aufspaltung mit wachsendem j sind mit dieser Annahme nicht im Einklang. Übrigens spricht auch der Ver-

lauf der Termwerte selbst gegen die Vermutung. Ein Vergleich mit den Verhältnissen in analogen Spektren (Cd H, Zn H u. a.) könnte zur Entscheidung verhelfen, in welchem Maße das beobachtete Verhalten sich durch Annahme der nicht-Maxwellschen Verteilung der Rotationsenergien erklären läßt.

Das erwähnte Überwiegen der P_2-Serie ist keine konstante Eigenschaft des $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S$-Systems. Bei der 4219-Bande z. B. ist das Verhältnis $P_2 : P_1$ schon kleiner als bei der Bande 4017 Å. Bei 4394 Å sind die genannten Serien ungefähr gleich stark, und in der Bande 4520 Å ist das Verhältnis umgekehrt: P_2 ist hier schwächer als P_1.

Da die Kurven der Fig. 1 und 2 keine Geraden sind, ist die Bestimmung einer effektiven Temperatur nicht möglich; man könnte höchstens versuchen, den Anfangsteil der Kurven, wo dem Anschein nach die Verhältnisse sich mehr dem idealen Falle nähern, durch eine Gerade zu approximieren. Dies ergibt als Wert für die „effektive Temperatur" etwa 900° K für die Banden 4219 und 4017 Å. „Die Kurven der Banden 4394 und 4520 (Fig. 1) scheinen übrigens etwas steiler zu verlaufen als die anderen.

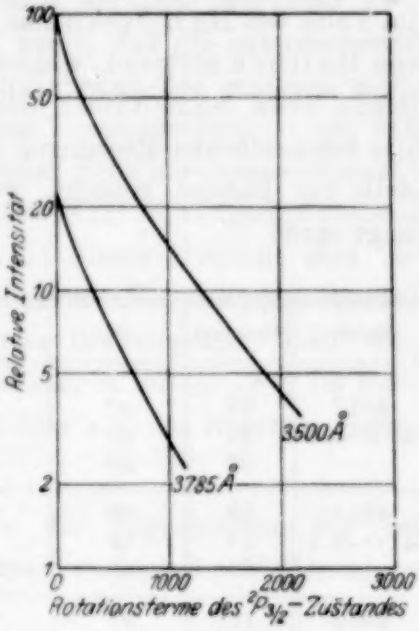


Fig. 2.
Die Kurven geben den gemittelten Verlauf aller sechs Serien an (vgl. Fig. 1).

Bei kleinen Stromstärken ergab sich, daß die Neigung der Kurven größer ausfällt (niedriger „eff. Temp."), was sich ungezwungen als Wirkung der Stromerwärmung erklären läßt. Die Kurven für 1 mA verlaufen genau parallel zu den für 4 mA, doch diese Neigung unterscheidet sich deutlich von der der Kurve für 20 mA, weil in den beiden erstgenannten Fällen der Einfluß der Stromwärme zu vernachlässigen ist.

Die Änderungen des Wasserstoffdruckes von $< 0{,}1$ mm bis etwa 3 mm, oder auch des Quecksilberdampfdruckes von 30° C bis 180° C, haben keinen deutlichen Einfluß auf die Verteilung der Intensität innerhalb der Banden.

Es wurde auch ein Versuch ausgeführt, um einen etwaigen Einfluß eines zugefügten Edelgases auf die Emission der Banden zu finden. Zu diesem Zwecke wurde das Rohr mit reinem Helium von 10 mm Druck

gefüllt und die Verteilung der Intensität in den Banden 4219 und 4017 bestimmt. Es konnte aber, innerhalb der Beobachtungsfehler kein Unterschied gegen die früheren Messungen gefunden werden.

„Ende" der Banden. In einigen Bandenspektren wurde die Erscheinung beobachtet, daß die Serien an gewissen Stellen einen plötzlichen Abbruch zeigen: obwohl die letzte beobachtbare Linie noch eine relativ große Intensität hat, kommt die darauffolgende gar nicht mehr zum Vorschein oder nur als ein ganz schwaches, meist sehr verbreitertes Gebilde. Im Falle des HgH-Spektrums hat schon Ludloff†, sich auf die Tabellen von Hulthén stützend, wahrscheinlich gemacht, daß das Ende der 4017-Bande etwa beim 32sten Gliede zu erwarten ist. Bei Gelegenheit der hier beschriebenen Messungen wurde mehr systematisch nach der Abbruchstelle der Banden gesucht, wobei wir zu den folgenden Resultaten gelangt sind:

Bande	Nummer	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
4017	31	v*	v	v*	v*	u	v*
$n:0\to0$	32	ne	v*	br	u	v*	u
	33	nv	v*	nv	u	—	—
4219	23	v*	v	v*	v	u	u
$n:0\to1$	24	br	v	br	v	u	u
	25	nv	br	nv	ne	—	—
4394	16	v*	v*	v*	v	v*	v*
$n:0\to2$	17	u	v	br	v*	br	v*
	18	nv	br	nv	br	nv	nv
4520	8	v	v*	v	v	v*	v*
$n:0\to3$	9	nv	v*	nv	v	nv	v*
4150	8	v	v	v	v*	v	v*
$n:0\to3$	9	nv	v*	ne	v*	nv	ne
3870	8	v	v	v	v	v	v
$n:0\to3$	9	ne	ne	?	v*	nv	ne

v = vorhanden.
v* = in der vorliegenden Arbeit identifiziert.
u = unsicher, vielleicht vorhanden, aber stimmt nicht gut mit dem Serienverlauf.
nv = sicher nicht vorhanden.
br = schwache, verbreiterte Linie.
ne = nicht zu entscheiden, weil die Linie, wenn vorhanden, mit anderen zusammenfällt.
? = schwache Spur.

† H. Ludloff, ZS. f. Phys. **39**, 528, 1926.

Schon Mulliken* und Ludloff haben den Schluß gezogen, daß das von ihnen festgestellte Abbrechen der Banden der Instabilität des Endzustandes bei „zu starker Rotation“ zuzuschreiben ist. Das oben angegebene Material ist mit dieser Vorstellung im Einklang. Für den schwingungslosen Endzustand ($n' = 0$) (Bande 4017) scheint der Rotationszustand mit der Rotationsquantenzahl $j_k = 32$ schon nicht mehr existenzfähig zu sein (Endrotationsquantenzahl $= j_k$); für $n' = 1$ (Bande 4219) tritt das für $j_k = 25$ ein; bei $n' = 2$ (Bande 4394) für $j_k = 18$. Im Falle der Endschwingungsquantenzahl $n' = 3$ verfügen wir über drei Banden, deren übereinstimmendes Verhalten zeigt, daß die entsprechende Instabilität bei $j_k = 9$ eintritt. Diese Abhängigkeit des maximal möglichen j_k von n' steht gewiß in unmittelbarem Zusammenhang damit, daß die Bindungskräfte im Molekül mit wachsender Schwingungsquantenzahl kleiner werden, worauf auch das Abnehmen der Kernschwingungsfrequenz hinweist. Die Bande 4552 scheint jedoch in dieser Hinsicht eine besondere Stellung einzunehmen; die sehr kleine Kernschwingungszahl (25 cm^{-1}) weist nämlich auf eine sehr kleine Bindungskraft hin. Die Bande enthält aber noch Linien, die den Übergängen mit $j_k = 6$ im Endzustand entsprechen; das Molekül zeigt sich hier also der Rotation gegenüber als besonders stabil.

Anhang: Im folgenden stellen wir die Ergänzungen der bei Hulthén angegebenen Tabellen zusammen, nach wachsenden Wellenzahlen geordnet.

ν	Bezeichnung	Bande	Bemerkungen
22 266,9	P_2 8	4520	Bei Hulthén nicht angegeben (n. a.).
320,3	P_2 9	4520	„ „ „ identifiziert (n. i.).
458,5	R_1 8	4520	n. i.
68,8	R_2 8	4520	n. i.
541,3	R_2 9	4520	Bei Hulthén $\nu = 22548{,}1$.
785,5	R_1 1	4394	„ „ R_1 3.
823,8	—		In vorliegender Arbeit nicht wiedergefunden (n. v.).
910,3	Q_2 7	4394	Bei Hulthén Q_2 6.
23 004,0	R_1 8	4394	„ „ R_1 3.
30,3	—		n. v., bei Hulthén Q_1 12, aber Q_1 12 hat $\nu = 23032{,}8$.
146,6	P_1 16	4394	n. i.
298,1	Q_1 16	4394	n. i.
524,9	—		n. v.
45,7	Q_2 17	4394	n. i.
59,8	R_1 16	4394	n. i.
614,1	R_2 16	4394	n. i.
716,6	R_2 17	4394	n. i.

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 1925.

ν	Bezeichnung	Bande	Bemerkungen
23 997,0	P_2 16	4394	Bei Hulthén P_1 16.
24 077,4	Q_2 1	4150	n. i.
85,0	Q_1 3	4150	Bei Hulthén Q_2 3.
246,5	P_2 9	4150	n. i.
50,5	P_1 22	4219	Bei Hulthén R_1 6.
59,5	R_1 6	4150	„ „ P_1 22.
311,4	Q_2 8	4150	n. i.
25,9	P_1 23	4219	n. i.
76,5	Q_2 9	4150	n. i.
94,9	R_2 8	4150	n. i.
409,0	P_1 24	4219	n. i.
50,5	—		n. v.
56,5	—		n. v.
83,1	—		n. v.
545,4	Q_1 23	4219	n. i.
608,5	P_2 25	4219	n. i.
38,3	Q_1 24	4219	n. i.
991,6	Q_1 10	4017	Bei Hulthén Q_2 10.
25 747,0	P_1 31	4017	n. a.
821,6	Q_1 2	3870	Bei Hulthén Q_1 3.
975,0	P_1 9?	3870	n. i.
26 009,2	P_2 32	4017	Bildet ein Dublett mit R_1 6.
44,9	Q_1 31	4017	n. a.
47,7	—		n. v.
107,8	P_2 33	4017	n. i.
43,8	Q_1 32	4017	n. i.
353,9	Q_2 31	4017	n. i.
456,0	R_2 29?	4017	Zusammen mit Q_1 3.
92,7	R_1 31?	4017	n. a.
555,2	R_2 30	4017	Vielleicht zusammen mit P_2 9.
600,5	R_1 32	4017	n. i.
45,4	Q_1 10	3785	Bei Hulthén ν = 26 643,4.
59,4	R_2 31	4017	n. i.
768,5	R_2 32?	4017	n. i.

Bemerkung bei der Korrektur. In der vorliegenden Arbeit sind nur die Intensitäten in jeder Bande aufeinander reduziert. Damit man die Intensitäten aller Banden vergleichen kann, muß man die angegebenen Intensitäten multiplizieren mit den folgenden Zahlen:

Bande	Faktor	Bande	Faktor
4520 Å	1,0	3785 Å	1,7
4394	6,1	3728	1,7
4219	9,1	3647	1,7
4017	10,3	3500	20,4

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. L. S. Ornstein für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit zu danken. Der eine von uns, W. K., schuldet dem Rockefeller Foundation für sein Stipendium, das ihm den Aufenthalt in Utrecht ermöglichte, besten Dank.

Über die Homogenität des magnetischen Feldes in der Helmholtz-Gaugainschen Doppelkreisanordnung.

Von **R. Bock** in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Februar 1929.)

Mittels Kugelfunktionen werden die absoluten Werte der magnetischen Feldstärke in einer Doppelkreisanordnung berechnet.

Zur Erzielung eines möglichst homogenen magnetischen Feldes verwendet man vielfach die Anordnung nach Helmholtz-Gaugain, die dadurch charakterisiert ist, daß zwei kreisförmige Leiter mit gleichen Radien, deren Mittelpunkte auf der gemeinsamen Achse im Abstande ihrer Radien liegen, von demselben Strome durchflossen werden. Die häufige Anwendung, die besonders bei erdmagnetischen Apparaturen teils zur Kompensation irgend einer Komponente des Erdfeldes, teils zur Erzeugung eines Zusatzfeldes von diesem Doppelkreissystem gemacht wird, läßt es angezeigt erscheinen, den Grad der Homogenität übersichtlich darzustellen. Es hat nämlich den Anschein, als ob diese vielfach überschätzt wird. Meines Wissens ist diese Frage bisher noch nicht in einer dem praktischen Gebrauch dienenden Art behandelt worden.

Aus der bekannten Formel für das magnetische Potential in der Umgebung eines Kreisstromes*

$$\psi = \frac{J}{2c}\left[1 + \cos\vartheta_0 - \sin^2\vartheta_0 \sum \frac{1}{n}\left(\frac{r}{R}\right)^n P_n'(\cos\vartheta_0)\, P_n(\cos\vartheta)\right]$$

ergibt sich für das Doppelkreissystem

$$\psi = \frac{J}{2c}\left[2 - \sin^2\vartheta_0\left(\sum \frac{1}{n}\left(\frac{r}{R}\right)^n P_n'(\cos\vartheta_0)\, P_n(\cos\vartheta) + \sum \frac{1}{n}\left(\frac{r}{R}\right)^n P_n'(-\cos\vartheta_0)\, P_n(\cos\vartheta)\right)\right],$$

da $\cos\vartheta_0 = -\cos\vartheta_0'$ ist. Die Bezeichnungen sind aus den Fig. 1 und 2 ersichtlich, die $P_n(\cos\vartheta)$ sind Kugelfunktionen, r und ϑ die Variablen. Setzt man $\frac{J}{2c} = 1$ und $R = 1$, so wird $a = \frac{2}{5}\sqrt{5}$, mithin $\sin\vartheta_0 = \frac{2}{5}\sqrt{5}$ und $\cos\vartheta_0 = \frac{1}{5}\sqrt{5}$, und es folgt

$$\psi = 2 - \frac{4}{5}\sum \frac{1}{n} r^n\, P_n(\cos\vartheta)\,[P_n'(\cos\vartheta_0) + P_n'(-\cos\vartheta_0)].$$

* Ableitung findet sich z. B. in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften V, 2, S. 436.

Nach Einsetzen der Werte für $P_n'(\cos\vartheta_0)$ und $P_n'(-\cos\vartheta_0)$ ergibt sich bis zum Gliede der siebenten Ordnung:

$$\psi = 1 - \frac{4}{5} r\,(P_1 - 0{,}36\, r^4 P_5 + 0{,}352\, r^6 P_7).$$

Das Charakteristikum der Anordnung, das Verschwinden des Gliedes dritter Ordnung, tritt hier hervor. Die Glieder von höherer Ordnung

Fig. 1.

Fig. 2.

als der siebenten sind vollkommen zu vernachlässigen, dieses ist schon sehr klein im Vergleich zu dem fünften Grades.

Das Potential selbst gibt kein sehr anschauliches Bild von der Inhomogenität. Es ist daher zweckmäßig, durch die geometrische Addition der Kräfte $\frac{\partial \psi}{\partial r}$ und $\frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}$ auf die Feldstärken überzugehen und dann die Differenzen der Feldstärken an den einzelnen Punkten gegen die im Mittelpunkt herrschende zu betrachten. Tab. 1 gibt die betreffenden Werte bis $r = \frac{R}{2} = 0{,}5$ wieder, und zwar in Einheiten der fünften Stelle, also in γ, wobei im Mittelpunkt eine Feldstärke 1 Γ ($10^5\,\gamma$) vorausgesetzt ist. In Fig. 3 sind die Linien gleicher Differenzen, um je $10^3\,\gamma$, also um

Tabelle 1.

r	$\vartheta = 0^0$	5^0	10^0	15^0	20^0	25^0	30^0	35^0	40^0	45^0
0,1	18	—	16	—	9	—	0	—	− 5	—
0,2	273	—	235	—	136	—	22	—	− 87	—
0,3	1286	1245	1133	931	682	397	99	− 179	− 407	− 565
0,4	3688	3588	3288	2801	2192	1349	479	− 383	− 1145	− 1713
0,5	7535	7565	7136	6370	5202	3632	1671	− 1799	− 2320	− 3923

r	$\vartheta = 50^0$	55^0	60^0	65^0	70^0	75^0	80^0	85^0	90^0
0,1	− 7	—	− 5	—	0	—	1	—	2
0,2	− 124	—	− 88	—	− 4	—	85	—	113
0,3	− 633	− 653	− 479	− 414	− 46	202	438	555	604
0,4	− 2000	− 1982	− 1636	− 1430	− 238	610	1442	1876	2262
0,5	− 4900	− 5135	− 4401	− 3891	− 884	1440	3764	5044	6671

1 % des Feldes im Mittelpunkt fortschreitend, eingezeichnet; Fig. 3 ist natürlich nur ein Viertel des Gesamtschnittes durch den Mittelpunkt; sie ist gegen die horizontale Begrenzung gespiegelt und um die vertikale rotierend zu denken, um das räumliche Bild zu erhalten.

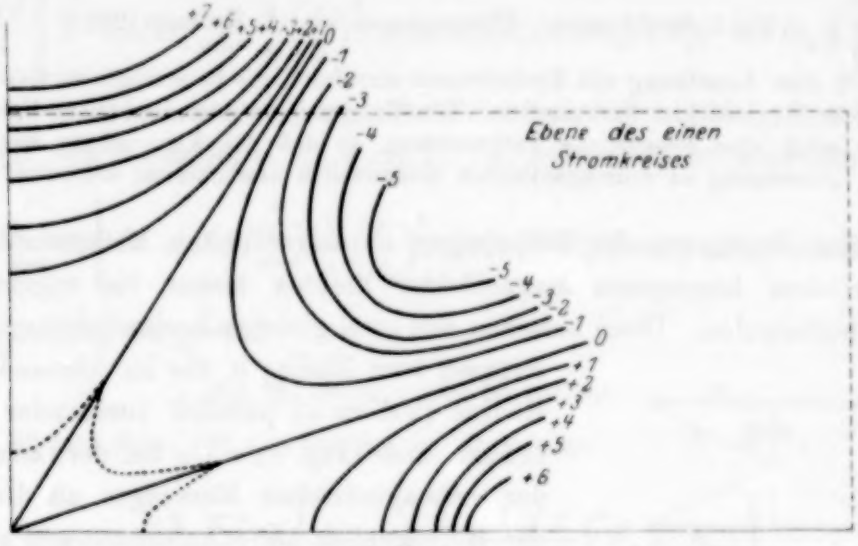


Fig. 3.

Es erhellt, daß der für absolute erdmagnetische Messungen brauchbare Raum außerordentlich klein ist, da diese eine Genauigkeit von mindestens $^1/_{100}$ % erfordern. Dieser Bereich ist in Fig. 3 durch die punktierte Linie abgegrenzt. Man muß also die Dimensionen entweder sehr groß wählen oder zu anderen Hilfsmitteln greifen, über die die folgende Arbeit* berichtet.

* G. Fanselau, ZS. f. Phys. **54**, 260, 1929.

Die Erzeugung weitgehend homogener Magnetfelder durch Kreisströme.

Von **G. Fanselau** in Berlin-Steglitz.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1929.)

Es wird eine Anordnung von Kreisströmen errechnet, die es ermöglicht, weitgehend homogene Magnetfelder herzustellen. Ein Vergleich mit den bekannten Helmholtzspulen zeigt eine wesentliche Verbesserung, so daß die Verwendung der neuen Anordnung zu erdmagnetischen Meßzwecken aussichtsvoll erscheint.

Zur Erzeugung der bei einigen erdmagnetischen Meßmethoden erforderlichen homogenen Magnetfelder dienten bisher die sogenannten Helmholtzspulen. Diese bestehen aus zwei gleichen konzentrischen Kreisströmen vom Radius a, die im Abstand ihres Radius ($2d = a$) parallel zueinander angeordnet sind (Fig. 1). Da bei der Exaktheit der erdmagnetischen Messungen an die Güte der Homogenität hohe Anforderungen gestellt werden müssen, kann immer ein nur relativ geringer Teil des erzeugten Feldes praktisch ausgenutzt werden*. Ich wurde so auf den Gedanken gebracht, durch Vermehrung oder andere Anordnung der Stromkreise die Homogenität des Feldes zu erhöhen. Dies Problem führt auf eine einfache mathematische Aufgabe, deren Lösung im folgenden mitgeteilt werden soll.

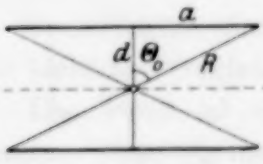


Fig. 1. „Helmholtzsche Anordnung": ($\mu = 1$) $a = 2d$.

Das Potential des von einem Stromkreis der Intensität J erzeugten Magnetfeldes ist gegeben durch den Ausdruck

$$\psi = \frac{J}{c} \cdot 2\pi \left[1 + \cos\Theta_0 - \sin^2\Theta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{r}{R}\right)^n P_n'(\cos\Theta_0)\, P_n(\cos\Theta)\right] \quad (1\,a)$$

für $r < R$ und

$$\psi = \frac{J}{c} \cdot 2\pi \sin^2\Theta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n+1} \left(\frac{R}{r}\right)^{n+1} P_n'(\cos\Theta_0)\, P_n(\cos\Theta) \quad (1\,b)$$

für $r > R$, wo J im Gaußschen System gemessen ist**.

---

* H. Nagaoka, Phil. Mag. (6) **41**, 377—388, 1921; F. E. Smith, Phil. Trans. **223**, 175, 1923; D. W. Dye, Proc. Roy. Soc. London **117**, 434, 1928; N. Watanabe und T. Kawamura, Japanese Journ. of Astronomy and Geophys. **1**, 191, 1924; G. Angenheister, Handb. d. Experimentalphysik **25**, I, 548 u. 567, 1928; R. Bock, siehe vorstehende Notiz.

** Enz. d. math. Wissensch. V 2, S. 436. Die $P_n(\cos\Theta)$ sind die Legendreschen Polynome (zonale Kugelfunktionen).

Bei Vermehrung der Stromkreise addieren sich die Potentiale algebraisch als skalare Größen. Im folgenden sollen nun aus naheliegenden Gründen stets symmetrische Kreispaare (siehe Fig. 1) betrachtet werden. Für das Potential eines solchen Paares folgt aus (1a):

$$\psi = \frac{2\pi J}{c}\left[2 - \sin^2\Theta_0 \sum_1^\infty \frac{1}{n}\left(\frac{r}{R}\right)^n P_n(\cos\Theta)\left(P_n'(\cos\Theta_0) + P_n'(-\cos\Theta_0)\right)\right]. \quad (2)$$

Das Feld $r > R$ interessiert hier nicht. Seien nun beliebig viele, k, solcher Paare mit den Intensitäten J_ν, $\nu = 1 \ldots k$, vorhanden, so wird aus (2):

$$\psi = \frac{2\pi}{c}\sum_1^k J_\nu\left[2 - \sin^2\Theta_\nu \sum_1^\infty \frac{1}{n}\left(\frac{r}{R_\nu}\right)^n P_n(\cos\Theta)\left(P_n'(\cos\Theta_\nu) + P_n'(-\cos\Theta_\nu)\right)\right].$$

Zur Abkürzung sei gesetzt

$$\sin\Theta_\nu = v_\nu, \quad \cos\Theta_\nu = u_\nu.$$

Ferner $P_n'(\cos\Theta_\nu) + P_n'(-\cos\Theta_\nu) = B_{n\nu}$, also

$$\psi = \frac{2\pi}{c}\sum_1^k J_\nu\left[2 - v_\nu^2 \sum_1^\infty \frac{1}{n}\left(\frac{r}{R_\nu}\right)^n P_n u \,.\, B_{n\nu}\right]. \quad (3)$$

Nun sind doch aber die

$$B_{n\nu} = 0 \text{ für } n = 2\mu$$

und

$$B_{n\nu} = 2 \,.\, P_n' u_\nu \quad \text{für} \quad n = 2\mu + 1, \; \mu = 0, 1, 2 \ldots$$

Gleichung (3) vereinfacht sich also zu

$$\psi = \frac{4\pi}{c}\sum_1^k J_\nu\left[1 - v_\nu^2 \sum_{1,3,5}^\infty \frac{1}{n}\left(\frac{r}{R_\nu}\right)^n P_n u \, P_n' u_\nu\right].$$

Wenn noch der Einfachheit halber alle J_ν als gleich groß angenommen werden, so kommt schließlich

$$\psi = \frac{4\pi \,.\, J}{c}\left[k - \sum_{1,3,5}^\infty \sum_1^k \frac{r^n}{n} P_n u \frac{v_\nu^2}{R_\nu^n} \cdot P_n' u_\nu\right] \quad (4)$$

mit den Komponenten der magnetischen Feldstärke

$$\mathfrak{H}_r = -\frac{\partial\psi}{\partial r} = \frac{4\pi J}{c}\sum_{1,3,5}^\infty \sum_1^k r^{n-1} P_n u \frac{v_\nu^2}{R_\nu^n} P_n' u_\nu,$$

$$\mathfrak{H}_\vartheta = -\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta} = \frac{4\pi J}{c}\sum_{1,3,5}^\infty \sum_1^k \frac{r^{n-1}}{n}\frac{d}{d\vartheta} P_n u \,.\, \frac{v_\nu^2}{R_\nu^n} \cdot P_n' u_\nu.$$

Das Ziel der Rechnung besteht nun darin, in der Potentialentwicklung (4) möglichst viel Glieder durch entsprechende Wahl der R_ν und Θ_ν zum Verschwinden zu bringen. Man geht dabei zweckmäßigerweise so zu Werke, daß man zunächst das n-te Glied durch Verschwinden des Faktors $P'_n u$ zu Null macht. Dies liefert als gemeinsame Bestimmungsgleichung für die Θ_ν:

$$P'_n u = 0, \quad n = 2\mu + 1, \quad \mu = 0, 1, 2 \ldots \tag{5}$$

Da ja $P'_n u$ ein ganzes rationales Polynom der Ordnung $n - 1$ ist,

$$P'_n u = O[n-1] = O[2\mu],$$

liefert (5) 2μ Wurzeln, wobei aber stets zwei zu einem Kreispaar gehören. Man hat also nur μ verschiedene Kreispaare. Um auch alle vorhergehenden Glieder zu beseitigen, das 1., 3., 5. ... $2\mu - 1$., muß man folgende Gleichungen erfüllen:

$$\sum_1^\mu{}_\nu \frac{v_\nu^2}{R_\nu^n} P'_n u_\nu = 0, \quad n = 1, 3, 5, 7 \ldots 2\mu - 1. \tag{6}$$

Das sind im ganzen μ Gleichungen mit den μ Unbekannten $R_1, R_2 \ldots R_\mu$. Setzt man noch als Abkürzung

$$\alpha_{ik} = v_i^2 P'_k u_i, \tag{6a}$$

so lautet das Gleichungssystem (6) ausführlich geschrieben:

$$\left.\begin{array}{llllll}
\alpha_{11} \cdot R_1^{-1} & + \alpha_{21} \cdot R_2^{-1} & + \alpha_{31} \cdot R_3^{-1} & + \cdots + \alpha_{\mu 1} \cdot R_\mu^{-1} & = 0, \\
\alpha_{13} \cdot R_1^{-3} & + \alpha_{23} \cdot R_2^{-3} & + \alpha_{33} \cdot R_3^{-3} & + \cdots + \alpha_{\mu 3}\ R_\mu^{-3} & = 0, \\
\alpha_{15} \cdot R_1^{-5} & + \alpha_{25} \cdot R_2^{-5} & + \alpha_{35} \cdot R_3^{-5} & + \cdots + \alpha_{\mu 5} \cdot R_\mu^{-5} & = 0, \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\alpha_{1(2\mu-1)} R_1^{-(2\mu-1)} & + \alpha_{2(2\mu-1)} \cdot R_2^{-(2\mu-1)} & + \alpha_{3(2\mu-1)} \cdot R_3^{-(2\mu-1)} & + \cdots + \alpha_{\mu(2\mu-1)} \cdot R_\mu^{-(2\mu-1)} & = 0.
\end{array}\right\} \tag{7}$$

Wollte man dieses homogene Gleichungssystem auflösen, so erhielte man ein bis zum Gliede $n = 2\mu + 1$ konstantes Potential, d. h. ein im gleichen Maße verschwindendes Feld. Da es sich hier aber um die Herstellung eines möglichst homogenen Feldes handelt, darf natürlich das in der Potentialentwicklung hierfür maßgebende Glied, nämlich das erste, nicht auch verschwinden. R_1 geht dann vielmehr als ein willkürlicher Parameter in die Lösung ein. Setzt man also voraus, daß $R_1 \neq 0$, so

gewinnt man aus (7) leicht das neue, jetzt inhomogene Gleichungssystem, das die Lösung unseres Problems enthält:

$$\left.\begin{array}{l|l|l|l|l} & \mu = 2 & \mu = 3 & & \\ & \alpha_{13} + \alpha_{23}\,\varrho_2^3 & + \alpha_{33}\,\varrho_3^3 & + \cdots + \alpha_{n3}\,\varrho_n^3 & = 0, \\ \mu = 2 & & & & \\ & \alpha_{15} + \alpha_{25}\,\varrho_2^5 & + \alpha_{35}\,\varrho_3^5 & + \cdots + \alpha_{n5}\,\varrho_n^5 & = 0, \\ \mu = 3 & & & & \\ \multicolumn{5}{c}{\cdots\cdots\cdots

mit $\bar{\varrho} = \frac{r}{R}$, oder ausführlich

$$\psi = \frac{4\pi J}{c}\left[1 - \frac{4}{5}\left(\bar{\varrho} \cdot P_1 - \frac{1}{5}\bar{\varrho}^5 P_5 \cdot 1{,}8 + \frac{1}{7}\bar{\varrho}^7 \cdot P_7 \cdot 2{,}464 \ldots\right)\right],$$

und somit für die Feldstärke:

$$\mathfrak{H} = \frac{4\pi J}{c}\frac{1}{R} \cdot \frac{4}{5}\sqrt{p_{11} - 3{,}6\,\bar{\varrho}^4 \cdot p_{15} + 4{,}928 \cdot \bar{\varrho}^6 \cdot p_{17} \ldots} \qquad (10)$$

Dabei bedeuten die $p_{m\,n}$

$$p_{m\,n} = p_{n\,m} = P_n P_m + \frac{1}{n \cdot m}\frac{d}{d\,\vartheta} P_n \cdot \frac{d}{d\,\vartheta} P_m, \qquad (10\,a)$$

speziell $p_{11} = 1$.

Die Glieder mit p_{15}, p_{17}, ... bedingen die Abweichungen von der Homogenität des Feldes. Zur Erzeugung des Einheitsfeldes ($\mathfrak{H} = 1\,\Gamma$) bedarf man eines Stromes

$$J = \frac{5}{16} \cdot \frac{c}{\pi} \cdot R, \text{ das sind } \frac{5}{1{,}6}\frac{R}{\pi} = 0{,}995 \,.\, R \text{ Amp.}$$

2. $\underline{\mu = 2}$ liefert zwei Doppelkreise. Es gilt nach (5) zunächst

$$P_5' u = \tfrac{1}{8}(315\,u^4 - 210\,u^2 + 15) = 0$$

mit

$$u_1 = \pm\sqrt{\frac{1}{3} + \frac{2}{21}\sqrt{7}} = \pm 0{,}765\,07$$

und

$$u_2 = \pm\sqrt{\frac{1}{3} - \frac{2}{21}\sqrt{7}} = \pm 0{,}285\,22$$

als Wurzeln. Damit hat man wieder wie oben

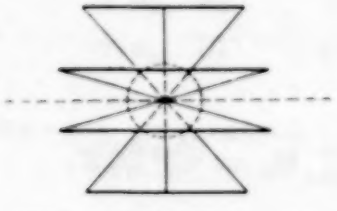


Fig. 2. Anordnung: $\mu = 2$.

$$v_1 = 0{,}643\,94, \qquad \Theta_1 = 40^0\ 5{,}2',$$
$$v_2 = 0{,}958\,49, \qquad \Theta_2 = 73^0\ 25{,}7'.$$

Als weitere Bestimmungsgleichung liefert (8) jetzt

$$\alpha_{13} + \alpha_{23} \cdot \varrho_2^3 = 0,$$

d. h.

$$R_2 = R_1 \sqrt[3]{-\frac{\alpha_{23}}{\alpha_{13}}}.$$

Nach (6a) errechnet man

$$\alpha_{14} = 1{,}1983, \qquad \alpha_{23} = -0{,}817\,48$$

und

$$R_2 = 0{,}880\,32 \,.\, R_1,$$
$$\alpha_1 = R_1 \,.\, 0{,}643\,94, \quad d_1 = R_1 \,.\, 0{,}765\,07,$$
$$\alpha_2 = R_1 \,.\, 0{,}843\,76, \quad d_2 = R_1 \,.\, 0{,}251\,08.$$

Damit ist die Größe und gegenseitige Lage der Doppelkreise endgültig festgelegt (Fig. 2). Das Potential des Magnetfeldes ergibt sich aus (4) zu

$$\psi = \frac{4\pi \cdot J}{c}\left[2 - \sum_{1,7,9}^{\infty}{}^{n} \sum_{1}^{2}{}_{\nu} \frac{\bar{\varrho}_\nu^n}{n} v_\nu^2 P_n u \cdot P_n' u_\nu\right]$$

$$= \frac{4\pi J}{c}\left[2 - r \cdot P_1 u\, A_{21} - \frac{r^7}{7} \cdot P_7 u\, A_{27} - \frac{r^9}{9} \cdot P_9\, A_{29} - \cdots\right]$$

mit

$$A_{\lambda\mu} = \sum_{1}^{\lambda}{}_{i} \frac{v_i^2}{R_i^\mu} P_\mu' u_i = \sum_{1}^{\lambda}{}_{i} \frac{\alpha_{i\mu}}{R_i^\mu},$$

und daraus die Feldstärke

$$\mathfrak{H} = \frac{4\pi J}{c} \sqrt{A_{21}^2 p_{11} + 2 A_{21} A_{27} r^6 p_{17} + \cdots}$$

$$= \frac{4\pi J}{c} \cdot A_{21} \sqrt{p_{11} + 2 \cdot \frac{A_{27}}{A_{21}} \cdot r^6 p_{17} + \cdots} \qquad (10\,\mathrm{b})$$

Die Konstanten haben folgende Zahlenwerte:

$$A_{21} = 1{,}458\,27 \frac{1}{R_1}, \qquad A_{27} = 1{,}1521 \cdot \frac{1}{R_1^7},$$

so daß man schließlich für $\mathfrak{H}$ erhält:

$$\mathfrak{H} = \frac{4\pi J}{c} \cdot \frac{1{,}458\,27}{R_1} \sqrt{p_{11} + 1{,}580\,04\, \varrho^6 p_{17} \cdots} \qquad (11)$$

Zur Erzeugung des Einheitsfeldes braucht man also einen Strom:

$$J = \frac{c}{4\pi} \frac{R_1}{1{,}458\,27}, \text{ das sind } 0{,}5457 \cdot R_1 \text{ Amp.}$$

3. $\mu = 3$. Schließlich soll noch ganz kurz — nur um einen Überblick über die gegenseitige Lage der Kreise zu bekommen — die nächstfolgende Anordnung von drei Kreispaaren besprochen werden. Aus (5) wird hier

$$P_7 u = \tfrac{1}{16}(3003\, u^6 - 3465\, u^4 + 945\, u^2 - 35) = 0$$

mit den drei Doppelwurzeln

$$u_1 = \pm 0{,}871\,72, \quad u_2 = \pm 0{,}591\,69, \quad u_3 = \pm 0{,}209\,28,$$

und damit wieder

$$v_1 = 0{,}490\,00, \quad v_2 = 0{,}806\,18, \quad v_3 = 0{,}977\,88,$$
$$\Theta_1 = 29^0\,20{,}4', \quad \Theta_2 = 53^0\,43{,}4', \quad \Theta_3 = 77^0\,55{,}2'.$$

Aus (8) liest man dann leicht die zwei hier gültigen Bestimmungsgleichungen ab:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_{13} + \alpha_{23}\,\varrho_2^3 + \alpha_{33}\,\varrho_3^3 &= 0, \\ \alpha_{15} + \alpha_{25}\,\varrho_2^5 + \alpha_{35}\,\varrho_3^5 &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

wo

$$\alpha_{13} = 1{,}0083, \quad \alpha_{23} = 0{,}731\,55, \quad \alpha_{33} = -1{,}1202,$$
$$\alpha_{15} = 1{,}1201, \quad \alpha_{25} = -1{,}6177, \quad \alpha_{35} = 0{,}765\,78.$$

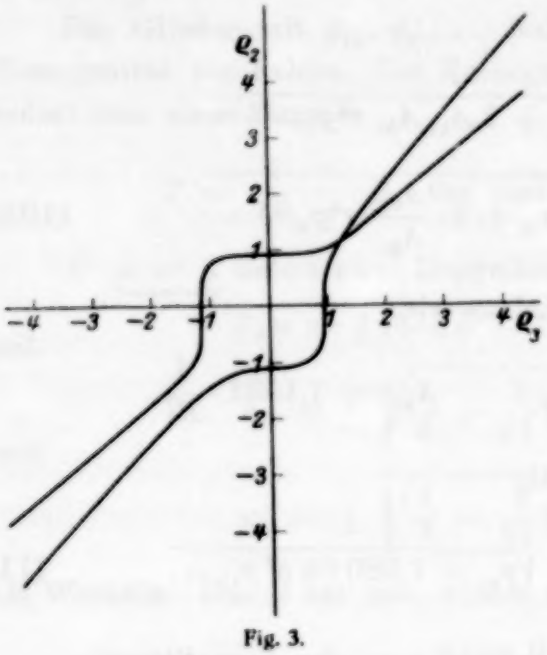


Fig. 3.

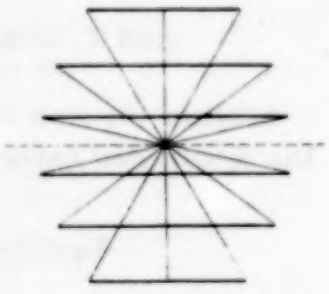


Fig. 4. Anordnung: $n = 3$.

Eine Näherungslösung von (12) verschafft man sich leicht auf graphischem Wege als Schnittpunkt der beiden Kurven:

$$\varrho_2 = \sqrt[3]{1{,}5313\,\varrho_3^3 - 1{,}3783}$$

und

$$\varrho_2 = \sqrt[5]{0{,}6924 + 0{,}473\,39\,\varrho_3^5}.$$

Man entnimmt der Fig. 3 folgende Werte für ϱ_2 und ϱ_3:

$$\varrho_3 = 1{,}242, \qquad \varrho_2 = 1{,}159,$$

die sich natürlich nach den bekannten Verfahren beliebig verbessern lassen. Hiermit ist die gegenseitige Lage und Größe der Kreise endgültig festgelegt (Fig. 4). Auf eine explizite Berechnung des Potentialausdrucks

soll hier verzichtet werden, da diese Anordnung wohl kaum Aussicht auf praktische Verwendung finden wird.

Um nun zum Kern der ganzen Untersuchung, nämlich zur Verbesserung der Homogenität des Magnetfeldes der Helmholtzspulen, zu kommen, ist es wohl am anschaulichsten, zur bildlichen Darstellung zu greifen und für beide Anordnungen ($\mu = 1$ und $\mu = 2$) mit Hilfe der Gleichungen (10) und (11) die Linien gleicher Inhomogenität, d. h. gleicher Abweichung der magnetischen Feldstärke vom Einheitsfeld, zu zeichnen. Da hierfür die in (10a) definierten Größen $p_{m\,n}$ ausschlaggebend sind, ist es vielleicht nicht zwecklos, sich vorher über den analytischen Charakter dieser Funktionen klar zu werden. Hierzu mögen die in Tabelle 1 gegebenen Zahlenwerte und die danach entworfene Fig. 5 dienen. Nun wird man auch den für den ersten Augenblick etwas verwickelten Anblick der Fig. 6 [p_{15}, p_{17}] und vor allem Fig. 7 [nur p_{17}] leicht überschauen, die die Verteilung der magnetischen Feldstärke für den Fall $\mu = 1$ (Helmholtzspulen) und $\mu = 2$ darstellen. Beim Vergleich beider Figuren fällt der große Vorteil, den die Verwendung zweier Kreispaare bietet, sofort in die Augen. Während bei

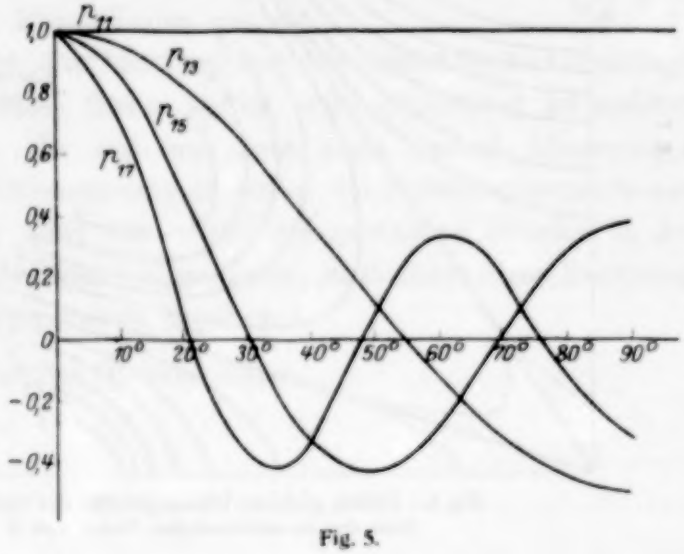


Fig. 5.

Tabelle 1.

ϑ	p_{13}	p_{15}	p_{17}
0	1,000 00	1,000 00	1,000 00
10	0,954 78	0,853 21	0,704 39
20	0,824 68	0,474 98	0,071 93
30	0,625 03	0,023 41	— 0,373 94
40	0,380 26	— 0,319 00	— 0,323 30
50	0,119 77	— 0,427 55	0,056 40
60	— 0,124 99	— 0,289 08	0,323 23
70	— 0,324 52	— 0,003 81	0,215 55
80	— 0,454 76	0,265 89	— 0,132 08
90	— 0,500 00	0,375 00	— 0,312 43

den Helmholtzspulen nur ein ganz geringer Bruchteil des Feldes als Meßbereich ausgenutzt werden kann, ist er bei der Anordnung $\mu = 2$ bereits ganz erheblich größer geworden, so daß diese Anordnung in der

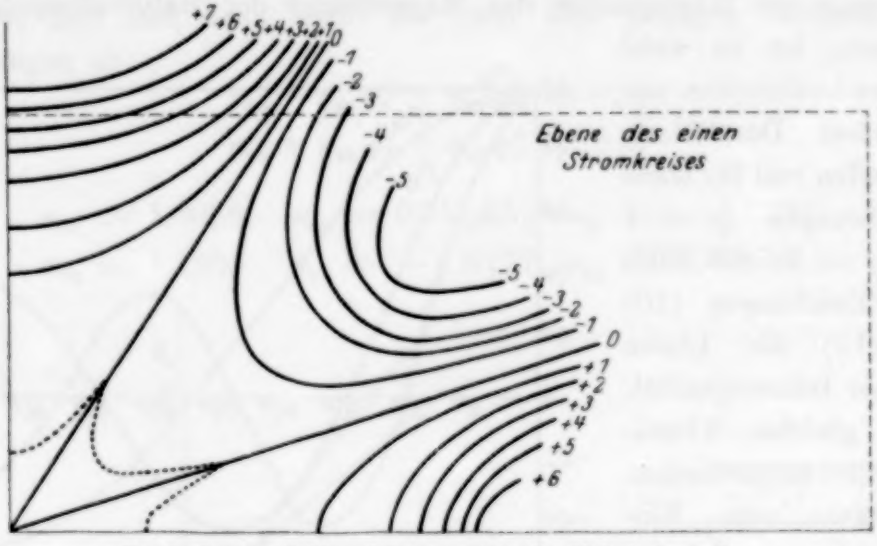


Fig. 6. Linien gleicher Inhomogenität der Helmholtzspulen (aus der voranstehenden Notiz von R. Bock).

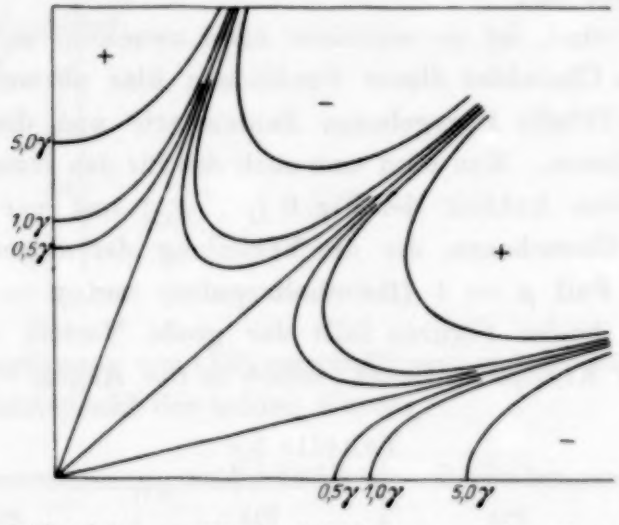


Fig. 7. Linien gleicher Inhomogenität der Anordnung $\mu = 2$ (nur einer der symmetrischen Quadranten). Der dargestellte Bereich ist in Fig. 2 durch den punktierten Kreis angedeutet. ($1\,\gamma = 10^{-5}\,\Gamma$.)

erdmagnetischen Meßtechnik sicher Verwendung finden kann. Es ist daher auch beabsichtigt, eine solche Anordnung zu praktischen Meßzwecken im Laboratorium des magnetischen Observatoriums auszubilden.

Die auf S. 261 aufgestellte Forderung der Gleichheit aller J_ν, die sich meßtechnisch in dem Vorteil nur einer einzigen Strommessung äußerst

günstig auswirkt, ist natürlich in keiner Weise für den Gang der Rechnung irgendwie wesentlich. Läßt man diese Forderung und mit ihr allerdings den eben erwähnten Vorzug fallen, so bekommt man in den J_ν weitere Parameter in die Lösung, über die nach Belieben verfügt werden kann. So ist es z. B. ein leichtes, für $\mu = 2$ $J_1 \neq J_2$ so zu wählen, daß beide Stromkreise in derselben Ebene liegen u. a. m.

Über all diese Dinge, die hier, wo nur die theoretische Grundlage besprochen sei, keinen Platz finden sollen, wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden. Es soll nur noch kurz darauf hingewiesen werden, daß man durch Stromumkehr in einem der beiden symmetrischen Kreise die ungeraden statt wie bisher die geraden Glieder in der Entwicklung zum Verschwinden bringen kann; doch führt diese Rechnung zu keinem praktisch verwendbaren Ergebnis.

Potsdam, Magnetisches Observatorium.

Ein merkwürdiger Fall der Photolumineszenz von Flüssigkeiten.

Von S. J. Wawilow und L. A. Tummermann in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1929.)

In zahlreichen untersuchten farblosen Flüssigkeiten wird durch Bestrahlung mit langwelligem Ultraviolett eine blaue Lumineszenz hervorgerufen. In allen Fällen sind bei derselben Anregung die Spektra dieser Lumineszenz sehr ähnlich, die Intensität aber sehr verschieden. Es wurden die Auslöschungserscheinungen dieser Fluoreszenz, ihre Polarisation und Farbenumschlag bei Veränderung der anregenden Wellenlänge beschrieben. Die vermutlichen Ursachen der Fluoreszenz sind diskutiert. Das von Venkateswaran beobachtete kontinuierliche Spektrum bei Zerstreuung des Lichts im Glycerin kann wahrscheinlich der genannten Fluoreszenz zugeschrieben werden.

Schon mehrmals wurde von verschiedenen Forschern* nebenbei darauf hingewiesen, daß einige reine Flüssigkeiten, wie Benzol, Glycerin, Schwefelsäure usw. eine schwache sichtbare Fluoreszenz zeigen. Kürzlich wurde eine Photolumineszenz dieser Art im sorgfältig im Vakuum mehrmals destillierten Glycerin und Amylalkohol von S. Venkateswaran und A. Karl** beobachtet und als eine eigenartige Lichtzerstreuung aufgefaßt. Im vorliegenden Artikel möchten wir darauf hinweisen, daß diese Photolumineszenz eine sehr verbreitete Erscheinung darstellt, alle Eigenschaften der Fluoreszenz hat und mit der Zerstreuung des Lichts wahrscheinlich nichts zu tun hat.

§ 1. Die Spektra der Fluoreszenz. Zur Anregung der Fluoreszenz wurde hauptsächlich konzentriertes Licht einer Weule-Bogenlampe mit verschiedenen Lichtfiltern, sowie auch die Hg-Quarzlampe benutzt. Im Falle der Anregung durch ein Heraeussches Ultraviolettfilter, das von etwa 400 bis 300 mμ durchlässig ist, wurde in allen von uns untersuchten farblosen Flüssigkeiten eine blaue (oder blauviolette) Fluoreszenz von stark variierender Intensität in den verschiedenen Substanzen angeregt.

Folgende Flüssigkeiten (alle, die zurzeit vorrätig waren) wurden untersucht: Wasser, Schwefelsäure, Äther, Aceton, Benzol, Toluol, Xylol (ortho-, para- und meta-), Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamylalkohol, Glycerin, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlormethan, Hexan,

* W. H. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**, 243, 1893; P. Fröhlich, ZS. f. Phys. **35**, 193, 1925; G. S. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **48**, 405, 1928.
** Indian Journ. of Physics **3**, 105, 1928; ZS. f. phys. Chemie (B) **1**, 466, 1928.

Nitrobenzol, Amylenhydrat, Propionsäure, Pyridin, Dimethylamin, Paraffinöl, Vaselinöl, Ricinusöl, Zuckersirup, Salzsäure, Natronsäure, Essigsäure.

Manche von diesen Flüssigkeiten waren ziemlich rein (mehrfach destillierte Präparate), es waren aber darunter auch käufliche gewöhnliche Flüssigkeiten. Im allgemeinen nahm die Intensität der Fluoreszenz mit wachsender Reinheit der Flüssigkeit ab, der Farbton des Leuchtens blieb aber dabei unverändert. Doppelt destilliertes Glycerin von Kahlbaum und käufliches Apothekenglycerin zeigten z. B. dieselbe Fluoreszenz, aber von wesentlich verschiedener Intensität. Im Wasserleitungswasser, im destillierten und im Quarzgefäß überdestillierten Wasser war die blaue Fluoreszenz immer vorhanden, im letzten Falle aber war sie sehr schwach

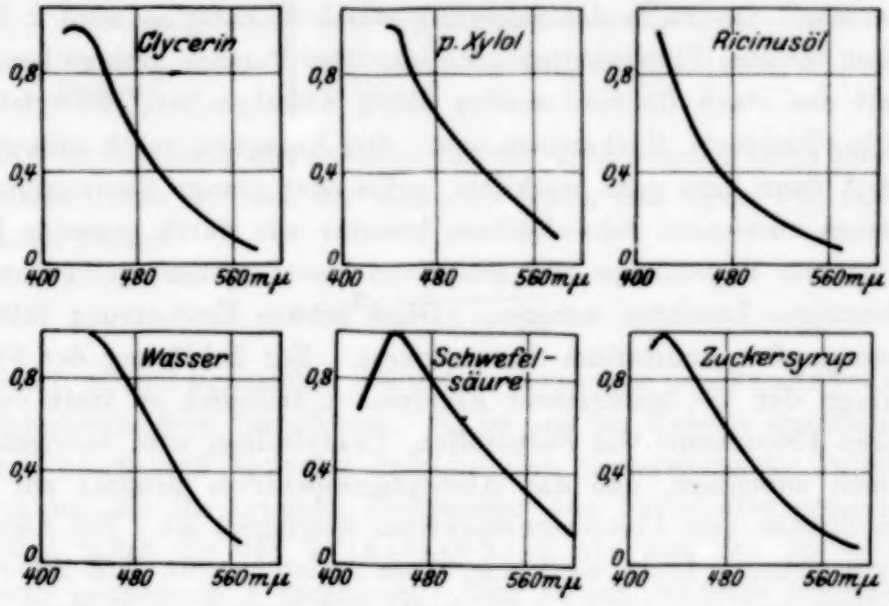


Fig. 1.

ausgesprochen. Das Leuchten ist besonders stark in den zähen Flüssigkeiten: Glycerin, Schwefelsäure, verschiedenen Ölen, Zuckersirup; es ist sehr schwach in den konzentrierten Gaslösungen (Salzsäure, Ammoniak usw.).

Durch spektrographische, spektroskopische und spektralphotometrische Beobachtungen überzeugten wir uns, daß in allen Fällen die Fluoreszenzspektra sehr ähnlich sind. Das sind kontinuierliche Banden ohne merkliche Struktur, die sich etwa von 360 mμ an bis ins Rot ausdehnen mit einem verschwommenen Maximum, das zwischen 400 und 420 mμ liegt. Nur im Falle der Schwefelsäure ist die Fluoreszenzbande stark ins Sichtbare verschoben, das Maximum befindet sich diesmal zwischen 440 und 450 mμ. In der Fig. 1 sind sechs Beispiele der spektralphotometrischen Messungen

des sichtbaren Teils der Fluoreszenz gegeben. Die Fluoreszenz wurde dazu mit dem Licht einer mit der Hefnerkerze geeichten Glühlampe verglichen, so daß in der Figur die Energieverteilung der Fluoreszenzspektra aufgetragen ist. Es sind absichtlich Spektra zusammengestellt, die die maximale Abweichung voneinander aufweisen. Man sieht, daß diese Abweichungen nicht groß sind; sie können vermutlich als eine Verschiebung desselben Spektrums durch Einwirkung des Lösungsmittels erklärt werden. Demzufolge glauben wir uns zu dem Schlusse berechtigt, daß in allen untersuchten Flüssigkeiten die Fluoreszenz durch dieselbe Verunreinigung verursacht ist.

Indem man die Wellenlänge des anregenden Lichtes durch Wechseln der Lichtfilter ändert, verändert sich sehr merklich auch die Farbe der Fluoreszenz. Im Falle der Anregung durch Kobaltglas wird z. B. das Leuchten in allen Flüssigkeiten grünlich. Der Versuch gelingt besonders gut mit den stark fluoreszierenden zähen Flüssigkeiten, Schwefelsäure, Glycerin, Ricinusöl, Zuckersirup usw. Bei Anregung durch grünes Glas erscheint dann eine ganz merkliche gelbe oder orange Fluoreszenz. In der reinen russischen Schwefelsäure konnten wir durch passende Lichtfilter mit der Bogenlampe sehr intensives blaues, grünes, gelbgrünes und rötlichoranges Leuchten anregen. Diese schöne Erscheinung läßt sich in einem großen Auditorium demonstrieren. Zur Erklärung des Farbenumschlags, der die beschriebene Fluoreszenz äußerlich so stark von der typischen Fluoreszenz von Farbstoffen, Uranylsalzen usw. unterscheidet, muß man annehmen, daß das Absorptionsspektrum diesmal auf einer großen Strecke dem Fluoreszenzspektrum überlagert ist. Bei Anregung z. B. mit grünem Licht wird der blaue antistokessche Teil scharf abgeschnitten und nur das Stokessche Gebiet kommt zur Geltung. Das wird durch direkte spektroskopische Beobachtungen im Falle einer quasimonochromatischen Anregung bestätigt.

Der Vergleich der in der obenerwähnten Arbeit von Venkateswaran reproduzierten Spektrogramme und Schwärzungskurven des kontinuierlichen Spektrums im zerstreuten Lichte von Glycerin zeigt, daß es dasselbe Spektrum ist, das von uns im käuflichen Glycerin beobachtet wurde. Der obenerwähnte Farbenumschlag bei Veränderung der anregenden Wellenlänge wurde von Venkateswaran auch beobachtet. Wir nehmen als höchst wahrscheinlich an, daß in beiden Fällen das Leuchten von demselben Agens, von derselben Verunreinigung hervorgerufen wurde mit dem Unterschied, daß in dem mehrfach in Vakuum destillierten Glycerin von Venkateswaran die Menge der gelösten Substanz viel

kleiner als bei uns wurde. Derselben Ursache kann wahrscheinlich das kontinuierliche blaue Spektrum von Amylalkohol in den Versuchen von Venkateswaran und Karl zugeschrieben werden*.

§ 2. Polarisation und Auslöschungserscheinungen. Die „blaue" Fluoreszenz in zähen Flüssigkeiten ist polarisiert, was noch von Fröhlich in einigen Fällen gefunden wurde. Unsere Messungen wurden mit einem Savartschen Polariskop mit kompensierenden Glasplattenansatz ausgeführt. Die Ergebnisse für zwei Flüssigkeiten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Durch p_n und p_p ist der Polarisationsgrad

Tabelle 1.

	p_n	p_n'	p_p	p_p'
Glycerin	0,251	0,242	0,401	0,392
Ricinusöl	0,213	—	0,350	—

im Falle der Anregung mit natürlichem bzw. polarisiertem Licht bezeichnet. Die letzte Größe ist nach der von Lewschin und einem von uns** abgeleiteten Formel:

$$p_p = \frac{2 p_n}{1 + p_n}$$

berechnet; p_n' und p_p' beziehen sich auf die Messungen von Venkateswaran mit komplementären Lichtfiltern. Es ist aus der Tabelle ersichtlich, daß p_p im Glycerin und Ricinusöl durchaus dem Grenzwerte der Polarisation ähnlich ist, die für typische Fluoreszenz von Farbstoffen gefunden ist; außerdem fallen die von Venkateswaran und von uns im käuflichen Glycerin gemessenen p zusammen. Dies ist ein weiteres Argument zugunsten der Identität der beiden Arten des Leuchtens.

Die „blaue" Fluoreszenz kann durch Erwärmen ausgelöscht werden. Qualitativ wurde das in manchen Flüssigkeiten beobachtet (im Glycerin,

* Im Anschluß an die geschilderten Versuche mit den „reinen" Flüssigkeiten möchten wir noch kurz erwähnen, daß in einer wässerigen KCN-Lösung von uns eine prachtvolle Fluoreszenz von demselben Typus beobachtet wurde. Ihr Spektrum ist durchaus dem der „reinen" Flüssigkeiten ähnlich, das Leuchten zeigt dieselbe Farbenreihe bei Veränderung der anregenden Wellenlänge. Es ergab sich aber, daß in einer Lösung vom reinem KCN das Leuchten viel schwächer wird; die intensive Fluoreszenz gehört wahrscheinlich zu einer Verbindung von KCN, die sich unter der Einwirkung der Luft an der Oberfläche des lange aufbewahrten Präparats bildet. Die nähere Aufklärung dieser Frage behalten wir uns für eine spätere Mitteilung vor.

** S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 135, 1923.

Schwefelsäure, Vaselinöl, Zuckersirup usw.). Ein Beispiel der quantitativen photometrischen Messungen für destilliertes Wasser ist in der Tabelle 2 angeführt; die letzte Spalte der Tabelle entspricht der Abkühlung. Die

Tabelle 2.

t^0.	3	5	18	37	70	85	28
L.	1,00	0,92	0,76	0,66	0,47	0,39	0,70

Temperaturauslöschung der Fluoreszenz kann durch Stöße zweiter Art, durch Veränderung der Absorption und verschiedene chemische Ursachen vermittelt werden. Eine nähere Erörterung der in unserem Falle wirkenden Ursachen lassen wir vorläufig dahingestellt. Es sei erwähnt, daß eine ganz identische Temperaturauslöschung auch von Venkateswaran im Glycerin beobachtet wurde.

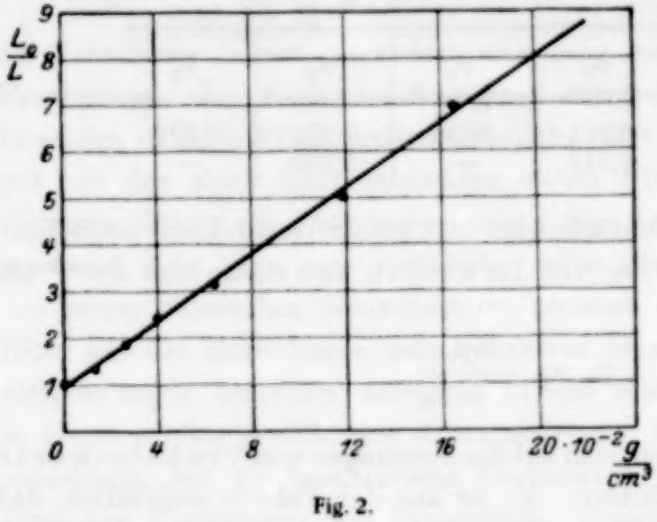


Fig. 2.

Kürzlich wurde von einem von uns nachgewiesen*, daß die löschende Wirkung von Salzen wenigstens in einigen Fällen als Resultat der Stöße zweiter Art betrachtet werden kann. Wenn jeder Stoß des gelösten Salzmoleküls auslöschend wirkt, so muß in den verdünnten Lösungen:

$$\frac{L_0}{L} = 1 + \frac{\tau N c \varkappa T}{3\eta} \cdot \alpha \qquad (1)$$

sein, wo L_0 die Fluoreszenzausbeute in Abwesenheit des Salzes ist, L die Ausbeute bei der Konzentration c, τ die Anregungszeit des fluoreszierenden Moleküls, η die Zähigkeit der Lösung, N die Zahl der Salzmoleküle in 1 g und:

$$\alpha = 2 + \frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \qquad (2)$$

(σ_1, σ_2 die wirkenden Halbdurchmesser der zusammenstoßenden Moleküle). Im Falle der Fluoreszenz von Farbstoffen ergab sich durch Vergleich

* S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **53**, 665, 1929.

der Theorie mit der Erfahrung, daß jeder Stoß vom gelösten KJ auslöschend wirkt. Im Anschluß an dieses Ergebnis wurde von uns die auslöschende Wirkung von KJ auf die „blaue" Fluoreszenz des Wassers photometrisch gemessen. Die Resultate sind in Fig. 2 dargestellt, indem als Koordinaten c und $\frac{L_0}{L}$ gewählt sind. Man sieht, daß die Formel (1) auch in diesem Falle bestätigt wird. Aus der Neigung der Geraden in der Figur läßt sich durch Einsetzen der in die Formel (1) eintretenden Größen ($N = 3{,}62 \cdot 10^{22}$, $T = 290^0$, $\eta = 1{,}08 \cdot 10^{-2}$, $\alpha \sim 4$) τ berechnen, es ergibt sich zu $1{,}9 \cdot 10^{-9}$ sec. Wenn also die Annahme, daß jeder Stoß von KJ löschend wirkt, berechtigt ist, so ergeben die angeführten Messungen die Anregungszeit τ für die „blaue" Fluoreszenz im Wasser.

§ 3. Die möglichen Ursachen der „blauen" Fluoreszenz. Die in § 1 geschilderte Ähnlichkeit der Spektra der Fluoreszenz in allen untersuchten Flüssigkeiten macht es sehr wahrscheinlich, daß überall dieselbe Verunreinigung dafür verantwortlich ist. Es sind drei Quellen solcher universellen Verunreinigungen denkbar und zwar: 1. die Wände der Glas- oder Quarzgefäße, in welchen die Flüssigkeiten aufbewahrt sind, 2. das Wasser, 3. die Bestandteile der Luft. Die erste Ursache scheint uns, wenigstens in der Mehrzahl der Fälle, ausgeschlossen zu sein, und zwar aus folgenden Gründen. Erstens ist es wenig wahrscheinlich, daß Glasbestandteile in solchen, teils sehr zähen, organischen Mitteln wie Xylol, Benzol, Ricinusöl usw. sich aufzulösen imstande sind. Zweitens zeugt die reiche Erfahrung der Forscher, die sich mit der Molekularzerstreuung beschäftigten, dafür, daß in den im Vakuum in Glasbehältern lange Zeit aufbewahrten mehrfach destillierten Flüssigkeiten keine „blaue" Fluoreszenz entsteht, sonst würden alle Messungen ganz grob verfälscht. Gegen das Wasser, als die die Fluoreszenz bestimmende Ursache, sprechen folgende Tatsachen. Im Wasser selbst kann die „blaue" Fluoreszenz durch wiederholte Destillation vollständig beseitigt werden. Unsere Versuche der Entwässerung von Benzol mit metallischem Natrium, Phosphoranhydrid und Calciumchlorid zeigten andererseits, daß dadurch die Intensität des Leuchtens nicht verändert wird. Den wirklichen Träger der Fluoreszenz kann man demzufolge nur in den Bestandteilen der Luft suchen.

Manche Versuche wurden mit folgender Reaktion auf Sauerstoff angestellt. Zur Flüssigkeit (Wasser, Glycerin, Äthylalkohol, Vaselinöl) wurde Pyrogallol (sowie auch Methol und Hydrochinon) + NaOH zugefügt. Die durch energische Bindung des gelösten Sauerstoffs entstehenden braunen Produkte wurden mittels Salzsäure entfärbt. Dabei

verschwand die blaue Fluoreszenz beinahe vollkommen, es blieb nur eine schwache grünliche Fluoreszenz übrig, die den Reaktionsprodukten gehört. Weder Pyrogallol noch NaOH oder Salzsäure üben gesondert irgend eine merkliche Löschung der Fluoreszenz aus. Wir überzeugten uns auch, daß die Zunahme der Absorption im Ultraviolett nicht imstande ist, das Verschwinden der blauen Fluoreszenz zu erklären. Diese Versuche scheinen also zugunsten des Sauerstoffs als der Hauptursache der Fluoreszenz zu sprechen. Wenn der Sauerstoff wirklich die von uns beobachtete Fluoreszenz bedingt, was wir übrigens nur vermutungsweise behaupten können, so darf man doch nicht einfach annehmen, daß die „blaue" Fluoreszenz die des gelösten Sauerstoffs ist. Beim Sieden von Wasser und von Glycerin (im Vakuum) verschwindet die Fluoreszenz (wenn sie überhaupt verschwindet) nur sehr langsam. Nach einstündigem Sieden von Glycerin im Vakuum nahm die Intensität der Fluoreszenz nur etwa 10 % ab. Viel wahrscheinlicher würde die Annahme sein, daß es sich um einige noch unbekannte, wenig stetige Verbindungen von Sauerstoff mit den Flüssigkeiten handelt, die nur durch vielmaliges Destillieren beinahe vollkommen beseitigt werden können.

Die beschriebenen Versuche sind im Moskauer Institut der Physik und der Biophysik ausgeführt. Dem Direktor des Instituts Herrn Prof. Dr. P. P. Lasareff möchten wir unseren Dank für das Interesse an unserer Arbeit und Überlassung der nötigen Mittel aussprechen.

Anmerkung bei der Korrektur. Beim dauernden Durchlassen von Luft und CO_2 durch doppelt destilliertes Wasser, das nur eine sehr schwache blaue Fluoreszenz zeigte, nahm die Intensität des Leuchtens bedeutend zu. Ähnliche Versuche mit O_2 fielen negativ aus. Weitere Versuche über die Natur des Trägers der Fluoreszenz sind im Gange.

Moskau, Januar 1929.

Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus.

I. Teil.

Von **J. Dorfman** und **R. Jaanus** in Leningrad.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1929.)

In der vorliegenden Abhandlung wird versucht, auf experimentellem Wege die Frage zu beantworten: „Welche Elektronen spielen die Rolle der Elementarmagnete eines ferromagnetischen Metalls, die im positiven Ion des Metalls gebundenen Elektronen oder die Leitungselektronen." Da den zusammengekoppelten Elementarmagneten eine zusätzliche Energie und eine entsprechende spezifische Wärme zuzuschreiben ist, so versuchten wir aus thermoelektrischen Messungen des Ni zu entscheiden, wem die (kalorimetrisch schon früher entdeckte) zusätzliche spezifische Wärme angehört, den Ionen oder den Leitungselektronen. Es ergibt sich, daß sie ausschließlich den Leitungselektronen angehört und daß folglich beim Ni die Leitungselektronen allein die Rolle der Elementarmagnete spielen müssen.

Einleitung.

Sämtliche uns augenblicklich bekannten ferromagnetischen Substanzen haben metallische Leitfähigkeit. Will man nun die Grundfragen über den Ursprung des Ferromagnetismus ans Licht bringen, so ist man genötigt, diesen rätselhaften Zusammenhang mit der metallischen Leitfähigkeit zu verstehen*.

Wie der eine von uns vor einigen Jahren an zahlreichen Beispielen gezeigt hatte**, muß den Leitungselektronen der meisten (nichtferromagnetischen) Metalle ein Paramagnetismus zugeschrieben werden, dessen Entstehung kürzlich von Pauli*** aufgeklärt worden ist. Dieser Elektronenparamagnetismus bedingt die Eigenschaften der meisten schwach paramagnetischen Metalle. Obgleich nun der Magnetismus der Fe, Co oder Ni vielmillionenfach diesen gewöhnlichen Paramagnetismus übertrifft, existiert doch ein stetiger Übergang zwischen den beiden Erscheinungen. Die magnetischen Konstanten der Metalle von K bis Cu wachsen allmählich bei K, Ca, Sc, V, Ti, Cr, Mn an, um bei Fe, Co und Ni in eine enorme Anomalie auszubrechen und bei Cu wieder zu sinken. Nun kann man sich die Frage vorlegen: Woher rührt diese Erscheinung? Ist sie ebenfalls durch Leitungselektronen bedingt, oder ist hier das Mitwirken der „unabgeschlossenen" Ionen dieser Metalle von Bedeutung?

---

* A. Sommerfeld, Die Naturwissensch. **15**, 825, 1927.
** J. Dorfman, ZS. f. Phys. **17**, 98, 1923.
*** W. Pauli, ebenda **41**, 87, 1927.

J. Frenkel und der eine von uns* haben zuerst eine den modernen Anschauungen entsprechende theoretische Behandlung des Ferromagnetismus zu entwickeln versucht, indem sie den Grund dieser Anomalie in dem Zusammenwirken der in den Ionen gebundenen Elektronen mit den Leitungselektronen sahen. Im Gegensatz dazu versucht Heisenberg** eine Theorie des Ferromagnetismus aufzubauen, indem er ihn als ein Zusammenwirken der in den verschiedenen Atomen gebundenen Elektronen ansieht, wobei er aber in einer etwas undurchsichtigen Weise diese gebundenen Elektronen den Leitungselektronen gleichsetzt.

Somit läuft nun die Frage nach dem wirklichen Ursprung des Ferromagnetismus hinaus auf die Frage nach der Natur des Elementarmagneten.

Betrachten wir die in der Literatur vorhandenen Tatsachen, die zur Beantwortung dieser Frage herangezogen werden können, so finden wir nun folgendes:

1. Die magnetomechanische Anomalie macht es wahrscheinlich, daß der Elementarmagnet der Ferromagnetika, der sich im äußeren Felde orientiert, nicht eine Elektronenbahn, sondern ein „Elektronenspin" ist***.

2. Die röntgenographischen Studien an magnetisierten Substanzen bestätigen (1), denn sie zeigen ausdrücklich, daß die Elektronenbahnen beim Magnetisierungsprozeß ihre räumliche Lage nicht im geringsten ändern****.

Daher dürfte wohl der „Spin" als der Elementarmagnet angesehen werden.

Damit ist aber das Hauptproblem nicht gelöst, denn es bleibt noch die wichtige Frage offen: „Wo sitzt dieser „Spin"; ist er im Metallion gebunden oder wandert er umher als ein Leitungselektron, oder spielen Elektronen beider Art zugleich diese Rolle?" Die uns bisher bekannten Tatsachen können diese Fragen nicht entscheiden.

Ein Versuch, den Sitz des Elementarmagneten auf experimentellem Wege zu bestimmen, bildet nun den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Die Methode.

Eine verhältnismäßig leicht zugängliche experimentelle Methode zur Entscheidung der aufgestellten Frage ergibt sich aus folgenden Überlegungen.

---

* J. Frenkel, ZS. f. Phys. **49**, 31, 1928.
** W. Heisenberg, ebenda 619, 1928.
*** D. M. Bose, ZS. f. Phys. **43**, 864, 1927.
**** A. K. Compton und O. Rognley, Phys. Rev. **16**, 464, 1920.

Wie auch die endgültige Theorie des Ferromagnetismus aussehen wird, so kann augenblicklich doch kaum bezweifelt werden, daß der Ferromagnetismus durch eine Zusammenkopplung der Elementarmagnete bewirkt wird, die formalerweise dem „Molekularfeld" der Theorie von P. Weiss entspricht. Da diese Theorie, wie P. Weiss immer hervorgehoben hatte, von der Natur dieses Feldes absieht, müssen seine thermodynamischen Folgerungen auch dann gelten, wenn wir die ursprünglichen physikalischen Vorstellungen dieser Theorie vielleicht auch abändern wollen. Die Hauptfolgerung aus der Theorie von P. Weiss besteht darin, daß den Elementarmagneten eine aus ihrer Wechselwirkung entstehende Zusatzenergie zuzuschreiben ist. Da diese Zusammenkopplung (spontane innere Magnetisierung von P. Weiss) der Elementarmagnete von der Temperatur abhängig ist und beim Curiepunkt verschwindet, muß den Elementarmagneten notwendigerweise auch eine zusätzliche spezifische Wärme zugeschrieben werden, die oberhalb des Curiepunktes Null wird.

Diese Konsequenzen haben P. Weiss und seine Mitarbeiter qualitativ und quantitativ geprüft und experimentell bewiesen*. Bei sämtlichen ferromagnetischen Metallen besteht eine Anomalie der spezifischen Wärme, die durch die Theorie wiedergegeben wird. Diese Theorie betrachtete bisher das ferromagnetische Metall als einen einheitlichen Körper; wir sind aber geneigt, das Metall als eine „Mischung" von positiven Metallionen und Leitungselektronen anzusehen. Wir schreiben diesen Komponenten spezifische Wärmen c_e (pro Elektron) und c_i (pro Ion) zu und betrachten die spezifische Wärme des ganzen c_a (pro Atom) als eine Summe

$$c_a = c_i + n c_e, \tag{1}$$

wo n die Anzahl der Leitungselektronen pro Atom bezeichnet. Nennen wir die entsprechenden zusätzlichen spezifischen Wärmen Δc_a, Δc_i und Δc_e, so können wir vorläufig annehmen:

$$\Delta c_a = \Delta c_i + n \Delta c_e.$$

Die entsprechenden Δc_i und Δc_e hängen direkt davon ab, inwiefern die Ionen oder die Leitungselektronen am Ferromagnetismus beteiligt sind. Da nun Δc_a kalorimetrisch tatsächlich gemessen worden ist, so könnten wir aus den Messungen der spezifischen Wärme der einen Komponente (entweder Δc_i oder Δc_e) über die spezifische Wärme der anderen urteilen. Beim Curiepunkt Θ muß die zusätzliche spezifische Wärme sprungartig verschwinden.

---

* P. Weiss, A. Piccard und A. Carrard, Arch. sc. phys. et nat. **42**, 379, 1916; **43**, 113, 1917; P. Weiss und R. Forrer, Ann. de phys. (10) **5**, 153, 1926.

Dieser Sprung unterzieht sich, wie wir hier weiter zeigen werden, besonders gut den direkten Messungen. Bezeichnen wir ihn mit $\Delta_\theta c$, so können wir annehmen:

$$\Delta_\theta c_a = \Delta_\theta c_i + n \Delta_\theta c_e. \tag{2}$$

Natürlich darf diese Gleichung nur in dem Falle gelten, wenn n beim Curiepunkt keine plötzliche Änderung erfährt. Nun zeigt der stetige Gang der Leitfähigkeit ferromagnetischer Metalle, daß hier sicher keine sprungartige Änderung von n vorliegt.

Es läßt sich $\Delta_\theta c_e$ verhältnismäßig leicht messen. Diese Möglichkeit wird durch folgende Überlegungen klargelegt; sie gründet sich auf die rein thermodynamischen Betrachtungen der Thermoelektrizität, wie sie noch von W. Thomson entwickelt wurden.

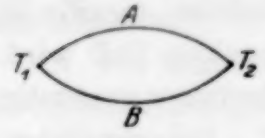


Fig. 1.

Betrachten wir nämlich einen Leiterkreis (Fig. 1), der aus zwei Metallen A und B besteht; T_1 und T_2 sind die entsprechenden Temperaturen der Lötstellen. Existiert im Kreise eine thermoelektrische Potentialdifferenz E und wandert eine Elektrizitätsmenge von der Ladung des Elektrons ε den ganzen Leiterkreis hindurch, wobei das Elektron in A eine spezifische Wärme c_{eA} hat, in B entsprechend c_{eB}, so behauptet die Theorie von W. Thomson, daß

$$\varepsilon T \frac{d^2 E}{dT^2} = c_{eA} - c_{eB}, \tag{3}$$

wo $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$.

Diese Gleichung (3) gilt nur dann, wenn alle Prozesse im Leiterkreise als reversibel angesehen werden können. Natürlich sind diese idealen Forderungen niemals in Wirklichkeit erfüllt, aber die idealen Verhältnisse können desto besser angenähert werden, je kleiner der Temperaturgradient und je geringer auch der Potentialgradient ist. Außerdem ist die Kleinheit von $T_1 - T_2$ noch deswegen von Bedeutung, weil sonst die c_e nicht mehr als konstant innerhalb dieses Temperaturintervalls angenommen werden dürften. Noch eines muß hervorgehoben werden. In der ursprünglichen Theorie wurden die c_{eA} und c_{eB} mit den Thomsonkoeffizienten identifiziert. Allerdings muß man bedenken, daß diese Folgerung nur dann richtig ist, wenn bei den Versuchen mit dem Thomsonschen Effekt die Reversibilität ebenfalls vorhanden ist. Nun ist die Erfüllung dieser Bedingung bei den Messungen des Thomsonschen Effekts praktisch viel schwieriger auszuführen als bei den Messungen der Thermokraft. Daran liegt es eben, weshalb die experimentell gemessenen

Thomsonschen Koeffizienten sich von den aus den Thermokräften gemessenen „spezifischen Wärmen der Elektrizität" unterscheiden können.

Es sei nun A ein ferromagnetisches Metall mit dem Curiepunkt Θ, es sei ferner B kein ferromagnetisches Metall, so daß die Eigenschaften von B bei der Temperatur Θ keine Änderung erfahren. Wenn nun $c_{\varepsilon A}$ bei Θ sich sprunghaft um $\Delta_\Theta c_{\varepsilon A}$ ändert, so ändert sich folglich auch die Größe $\left|\varepsilon T \frac{d^2 E}{dT^2}\right|_{T=\Theta}$ um $\Delta_\Theta \left[\varepsilon T \frac{d^2 E}{dT^2}\right]$, wobei

$$\Delta_\Theta \left[\varepsilon T \frac{d^2 E}{dT^2}\right] = \Delta_\Theta c_\varepsilon$$

ist; wir können also $\Delta_\Theta c_\varepsilon$ aus einer direkten Messung von $\frac{d^2 E}{dT^2}$ finden.

Eine derartige Änderung von $T \frac{d^2 E}{dT^2}$ beim Curiepunkt wurde qualitativ schon mehrfach an Fe, Ni und Co beobachtet. Sie blieb aber bisher unerklärt. In allen uns bekannten Monographien und Lehrbüchern wird immer von einer entsprechenden „Anomalie" der thermoelektrischen Eigenschaften gesprochen, aber das Wesen der seltsamen Anomalie scheint noch unaufgeklärt zu sein. Quantitative Daten sind nur ganz vereinzelt in der Literatur zu finden, systematische Studien sind uns nicht bekannt.

Messungen dieser Art am metallischen Ni sind nur von uns ausgeführt worden*.

Die Versuchsanordnung.

Die experimentelle Anordnung ist in Fig. 2 dargestellt. Das uns interessierende Material ist in Drahtform an einem Stück von ungefähr 10 cm Länge untersucht worden. An die beiden Enden wurden (mit Hilfe eines Funkens oder Bogens) zwei meterlange Drähte (von 0,22 mm Durchmesser), beide aus Pt (oder beide aus Cu) angelötet. Die Lötstellen wurden in sehr dünne Glimmerblättchen eingewickelt und in die Bohrungen zweier voneinander isolierten Kupferklötze A_1 und A_2 eingesteckt.

Dies System erlaubte uns ($\Delta E_{T_1 - T_2}$) zu messen. Um jetzt T_1, T_2 und $\Delta T = T_1 - T_2$ zu messen, wurde in jedem der Kupferklötze noch

* Bei diesen Messungen hat uns Herr P. G. Strelkow eine sehr wertvolle Hilfe geleistet. Wir freuen uns, Gelegenheit zu haben, an dieser Stelle Herrn Strelkow unseren herzlichsten Dank für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und seine zahlreichen Anweisungen auszusprechen. Einen Teil der Messungen führte Herr K. W. Grigorow aus, dem wir hier ebenfalls unseren besten Dank sagen möchten.

je eine Bohrung angebracht. Diese Bohrungen befanden sich möglichst nahe den früher genannten, und sie dienten zur Aufnahme der Thermopaare, die uns T_1, T_2 und ΔT bestimmen sollten. Diese Thermopaare bildeten folgendes System: an einen langen dünnen Kupferdraht wurde an einem Ende und ungefähr 10 cm von diesem Ende entfernt je ein dünner langer Konstantandraht angelötet. Es entstanden so also zwei Cu-Konstantan-Thermopaare mit einem gemeinsamen Cu-Draht. Auf diese Weise konnte man entweder die Temperatur jedes Klotzes gesondert oder die Differenz $T_1 - T_2 = \Delta T$ messen.

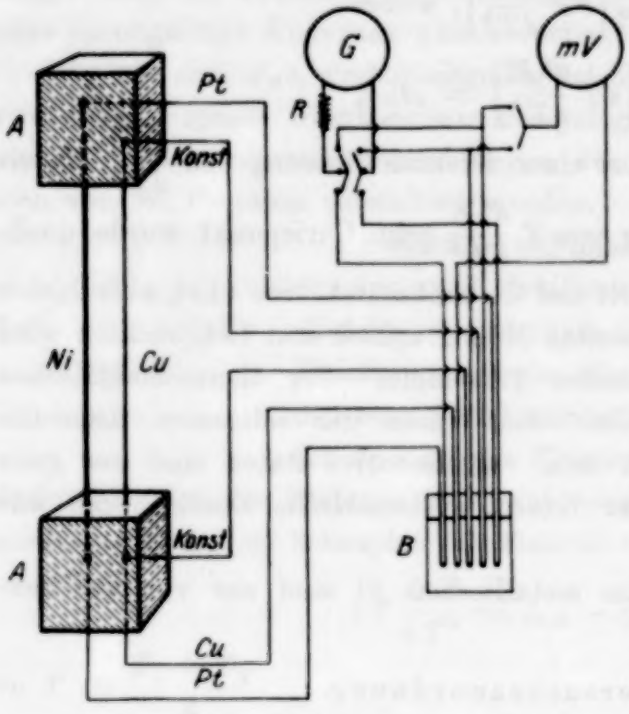


Fig. 2.

Das ganze hier beschriebene System befand sich in einem Glasgefäß, welches mit Hilfe von Öl- und Langmuirpumpen bis auf ein Vakuum von 10^{-5} bis 10^{-6} mm evakuiert werden konnte. Zwischen dem Pumpenaggregat und dem Apparat befand sich eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle, um das Eindringen der Dämpfe zu verhüten. Das Evakuieren sollte das Oxydieren verhindern, außerdem schien es uns notwendig zu sein, das Metall selbst womöglich zu entgasen.

Um die Wärmeabgabe zwischen den Klötzen und den Thermopaaren zu verbessern, wurde in einigen Versuchen das Gefäß nach dem Entgasen mit reinem Argon gefüllt. Diese Kontrollversuche zeigten aber, daß die Wärmeabgabe stets sehr gut war, so daß das Füllen mit Argon nichts an den Resultaten änderte. Das Gefäß hatte eine Länge von etwa 70 cm und tauchte auf etwa $^3/_4$ mit seinem oberen Ende in einen vertikal aufgestellten Ofen. Der Ofen bestand aus einem massiven Kupferrohr von 7 cm lichter Weite und 60 cm Länge, welches mit Asbest überdeckt und mit Chromnickeldraht bifilar (um etwaige magnetische Einwirkungen zu verhüten) bewickelt war. Von oben war der Ofen sorgfältig mit Asbest geschlossen. Innerhalb des Ofens, an seinem unteren Ende, befand sich

noch eine bifilare Zusatzwicklung, wodurch der Temperaturabfall längs dem Ofen beliebig reguliert werden konnte. Die fünf aus dem Glasgefäß herausragenden Drähte wurden weiter an fünf Kupferdrähte angelötet und die Lötstellen in einen mit Petroleum gefüllten und mit einem Thermometer versehenen Thermostat B eingetaucht. Mit Hilfe einer besonderen Wippe konnten die Drähte an ein empfindliches Galvanometer oder an ein Millivoltmeter angeschlossen werden. Wurden die beiden Pt- (eventuell Cu-) Drähte des Pt Ni Pt- (eventuell Cu Ni Cu-) Systems mit dem Galvanometer verbunden, so konnte man ΔE ablesen; verband man aber die beiden Konstantandrähte mit dem Galvanometer, so konnte ΔT gemessen werden. Verband man das eine oder das andere Cu-Konstantan-Thermopaar mit dem Millivoltmeter, so maß man T_1 oder T_2.

Das Cu-Konstantan-Thermopaar wurde an den Schmelztemperaturen reiner Metalle Sn (231,84°), Cd (320,9°), Pb (327,4°) und Zn (419,4°) geeicht. Das Eichen geschah vor Beginn und nach Beendigung der Messungen und zeigte, daß die Apparatur konstant war.

Bei jeder Temperatur wurden drei Messungsserien abgelesen.

Auf diese Weise wurde das Ni von 220° bis 460° C untersucht. Besonders genau waren die Untersuchungen zwischen 300° und 430°. Die Differenz $T_1 - T_2$ betrug 3° bis 5° und überschritt niemals 8°.

Die Fehlerquellen.

Folgende Fehlerquellen könnten vermutet werden.

1. Das Auftreten von zusätzlichen Thermokräften längs den Drähten. Die Wirkung dieser Thermokräfte sollte um so kleiner sein, je kleiner $T_1 - T_2$ war. Bei den kleinsten $T_1 - T_2$ bürgte die Konstanz der Resultate dafür, daß diese Fehlerquelle kaum von großer Bedeutung war.

2. Eine neue Fehlerquelle trat auf, sobald $T_1 < \Theta < T_2$ wurde, sobald also Θ zwischen T_1 und T_2 lag; dann konnten schon die c_s nicht mehr als konstant innerhalb des Intervalls $T_1 - T_2$ angesehen werden. Bei dieser Gelegenheit mußten unsere Resultate einen stetigen Übergang aus der ferromagnetischen in die paramagnetische Phase simulieren. Die Größe dieses Übergangsstadiums mußte desto kleiner sein, je kleiner $T_1 - T_2$ ist, und sollte niemals $2(T_1 - T_2)$, also 6° bis 16° überschreiten. Es zeigte sich aber, daß das Übergangsstadium sich auf etwa 35° erstreckte, und zwar in der Weise, daß es unsymmetrisch zum Curiepunkt lag. Wurde $T_1 - T_2$ verkleinert, so schrumpfte diese Zone nur von der einen Seite (unterhalb Θ) zusammen. Wir glauben deshalb, daß das von uns beobachtete Übergangsstadium im großen und ganzen nicht von den

Versuchsbedingungen vorgetäuscht wird, sondern tatsächlich dem Material selbst innewohnt.

3. Die Differenz der Temperaturen zwischen jedem Ni Pt- (oder Ni Cu-) Thermopaar und dem entsprechenden die Temperatur messenden Cu-Konstantan-Thermopaar. Die Kontrollversuche mit Argon zeigten, daß diese Fehlerquelle kaum eine bemerkbare Rolle spielt.

4. Die Veränderlichkeit der Temperatur während jeder Messungsreihe. Alle drei Messungsreihen dauerten zusammen bei jeder Temperatur ungefähr 15 Minuten. Unterschieden sie sich voneinander etwa um 2 %, so wurden alle drei Reihen für ungültig gehalten und die Messungen von neuem angefangen. Im ganzen sorgten wir dafür, daß die Temperatur T während einer halben Stunde sich um weniger als 1° änderte. Um eine derartige Konstanz des Stromes zu erzielen, wurde mehrfach bei Nacht gearbeitet.

Die Versuchsergebnisse.

Drei Proben von Ni sind untersucht worden:

1. Technisch reines Ni- (Reinnickel), Draht von 0,2 mm Durchmesser.

2. Sehr reines Ni- (T. S. F. dégazé)*, Draht von 0,3 mm Durchmesser: Ni (a).

Die chemische Analyse lieferte folgende Daten:

Fe	Al	Mn	Ca	Mg
0,08 %	Spuren	Spuren	—	—

3. Sehr reines Ni- („Mond")**, Draht von 2 mm Durchmesser: Ni (b).

Die Probe stammte aus demselben Stück, an dem vor kurzem Mme Ch. Lapp im Laboratorium von Prof. P. Weiss kalorimetrisch die spezifische Wärme und $\Delta_\theta c_a$ gemessen hatte***.

Der der Probe beigegebene Analysenschein lautet:

Fe	Cu	Mg	Si	C
0,19	0,06	0,18	0,02	0,04 %.

Es wurden folgende Größen gemessen: Aus ΔE, ΔT, T_1 und T_2 ergab sich $\frac{\Delta E}{\Delta T}$. Diese Größe wurde in sehr großem Maßstab graphisch aufgetragen und eine Kurve gezogen. Aus diesen Kurven wurde $\frac{d^2 E}{d T^2}$

* Diese Probe verdanken wir Herrn S. A. Wekschinskij aus den Staats-Elektrovakuum-Werken in Leningrad, wo auch die Analyse ausgeführt wurde (dies Ni stammt von „M. B. L. G." Noisy-le-sec 51 Rue de Paris).

** Diese Probe wurde uns auf unsere Bitte liebenswürdigerweise von Herrn Prof. P. Weiss und Herrn R. Forrer zugeschickt, wofür wir ihnen an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.

*** C. R. **186**, 1104, 1928.

berechnet und mit $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ multipliziert; so ergab sich $T \frac{d^2 E}{dT^2} = c_{e\,\mathrm{Ni}} - c_{e\,\mathrm{Pt}}$ und $\Delta_\Theta c_{e\,\mathrm{Ni}}$.

Die entsprechenden Kurven für die Proben a und b sind in die Fig. 3, 4, 5 und 6 eingezeichnet.

Ganz besonderes Vertrauen verdienen im ganzen Temperaturintervall von 300° bis 430° die Resultate an Ni (a) (Tabelle 1).

Der Draht Ni (b) war zu dick, seine Wärmekapazität im Vergleich zu den Kupferklötzen erheblich, deshalb war auch seine Einstellungszeit

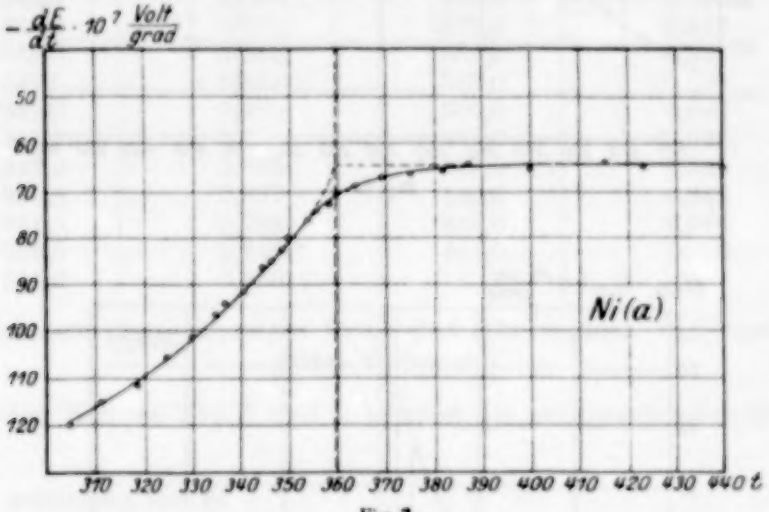


Fig. 3.

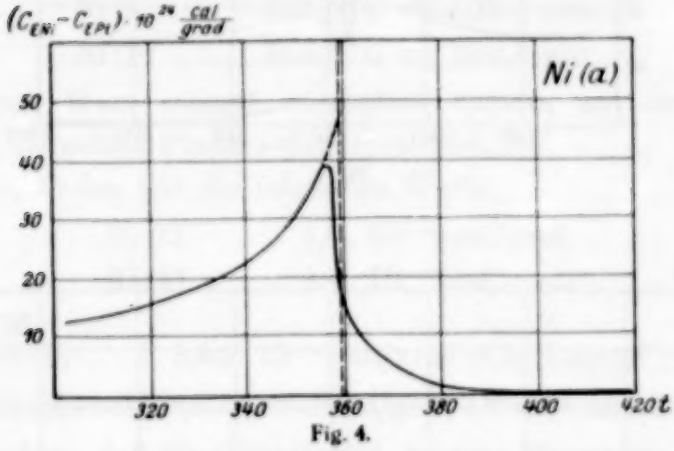


Fig. 4.

ziemlich groß; die Messungen dauerten sehr lange und die Konstanz der Temperaturen war etwas kleiner als bei den Messungen des Ni (a).

Die Resultate von Ni (b) sind besonders vertrauenswürdig nur zwischen 320° und 410°. Die Messungen an Nickel gegenüber Cu und gegenüber Pt zeigten ausdrücklich, daß $\Delta_\Theta c_{e\,\mathrm{Ni}}$ von der Natur des nichtferromagnetischen Metalls unabhängig ist, während natürlich der Verlauf von $\frac{dE}{dT}$

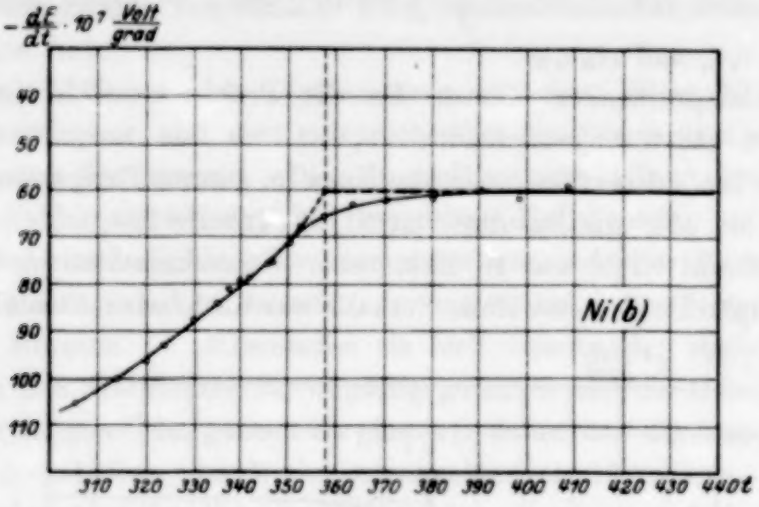


Fig. 5.

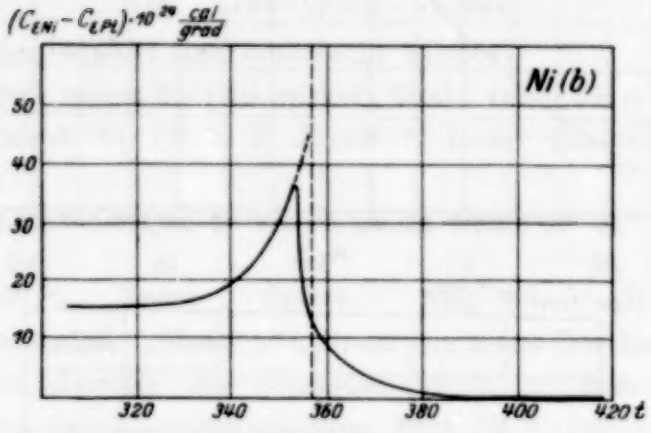


Fig. 6.

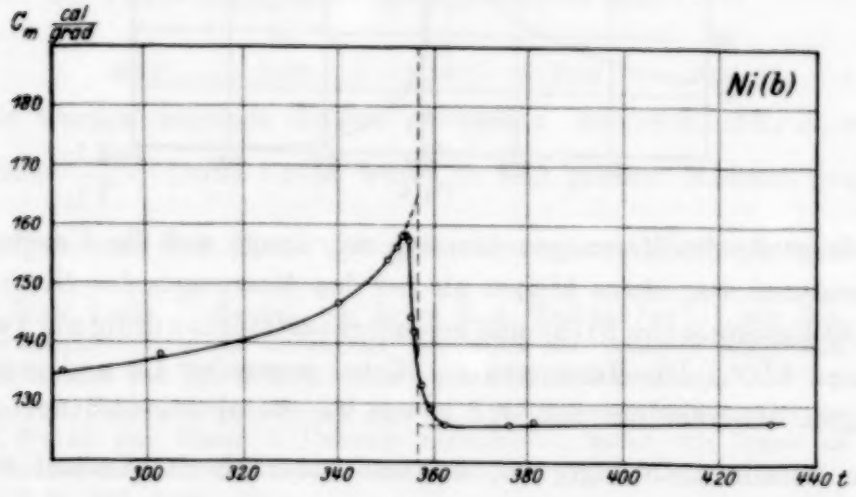


Fig. 7.

sich dabei änderte. Die Messungen gegenüber Pt schienen bequemer zu sein als die gegenüber Cu, weshalb auch fortan Pt benutzt wurde.

Tabelle 1. Nickel (a).

t °C	$-\frac{dE}{dT}\cdot 10^5$ Volt/Grad	t °C	$-\frac{dE}{dT}\cdot 10^5$ Volt/Grad
311,5	1,145	356,0	0,727
318,0	1,098	358,5	0,692
325,5	1,043	364,5	0,672
330,0	1,007	370,0	0,655
333,0	0,991	376,0	0,647
335,0	0,961	382,0	0,641
337,5	0,944	388,0	(0,627)
341,0	0,900	400,0	0,641
345,5	0,855	417,0	(0,630)
347,0	0,833	429,5	0,641
349,5	0,807	440,0	0,643
351,5	0,783	458,0	0,660
354,0	0,748	461,0	0,660
355,0	0,728		

(Die in Klammern eingeschlossenen Daten sind sehr ungenau und verdienen kein großes Vertrauen.)

Aus den Kurven Fig. 3 und 5 können die entsprechenden Θ bestimmt werden.

Wir erhielten für Θ

Ni (a) . . . 359,5° C = 632,5 abs.
Ni (b) . . . 356,5° C = 629,5 abs.

Der letzte Wert stimmt vorzüglich überein mit dem von Mme Ch. Lapp an derselben Probe gefundenen 356,1° C.

Für $\Delta_s c_s$ finden wir die folgenden Werte:

Ni (a) . . . $4{,}8 \cdot 10^{-24}$ cal/grad,
Ni (b) . . . $4{,}7 \cdot 10^{-24}$ cal/grad,

während $\Delta_s c_a$

Ni (b) . . . $3{,}65 \cdot 10^{-24}$ cal/grad (Ch. Lapp)*

und

Ni (Merck) $3{,}87 \cdot 10^{-24}$ cal/grad (Weiss und Forrer)**.

Wir glauben, daß die Genauigkeit unserer Messungen von Δc_s ungefähr 8 % ist, während Mme Lapp eine viel höhere Genauigkeit in Anspruch nehmen kann. Wir sehen, daß die Kurven von Δc_s (Fig. 5 und 6) sehr getreu den Charakter von Δc_a wiedergeben (Fig. 7). Die Unterschiede der einzelnen Ni-Sorten müßten noch näher studiert werden.

* Ch. Lapp, l. c., dividiert durch die Anzahl der Atome.

** P. Weiss und R. Forrer, l. c., aus magnetokalorischen Daten graphisch gewonnen. Dividiert durch die Anzahl der Atome.

Folgerungen.

Erinnern wir uns der am Anfang dieser Abhandlung stehenden Gleichung

$$\Delta_\theta c_a = \Delta_\theta c_l + n \Delta_\theta c_e,$$

so können wir von vornherein zweierlei erwarten: entweder $\Delta_\theta c_l = 0$, und dann $\Delta_\theta c_a = n \Delta_\theta c_e$; oder $\Delta_\theta c_l > 0$, und dann $\Delta_\theta c_a > n \Delta_\theta c_e$.

Aus unseren experimentellen Daten erhalten wir aber

$$\Delta_\theta c_a < \Delta_\theta c_e^*.$$

Wir können also behaupten, daß $\Delta c_{e\theta}$ von derselben Größenordnung ist wie $\Delta_\theta c_a$. Da nun $\Delta_\theta c < \Delta c_{e\theta}$ ist, so muß dabei noch gesagt werden, daß $n < 1$ ist; daß also die Anzahl der Leitungselektronen etwas kleiner ist als die Anzahl der Atome. Eine nähere Begründung der letzten Schlußfolgerung wird man im II. Teil finden.

Aus unseren experimentellen Daten darf also wohl mit großer Wahrscheinlichkeit der Schluß gezogen werden, daß $\Delta_\theta c_l = 0$** ist, daß also die Leitungselektronen allein für die ferromagnetischen Eigenschaften verantwortlich sind.

Der Elementarmagnet des Ni ist nichts anderes als das Leitungselektron! Da nun das Leitungselektron jedoch kaum auf einer geschlossenen Bahn laufen kann, muß das ihm zukommende magnetische Moment von seiner Eigenrotation stammen. Auf diese Frage wird man noch im II. Teil zurückkommen.

Zusammenfassung.

Fassen wir jetzt die Hauptresultate dieser Arbeit zusammen:

1. Der Sprung der spezifischen Wärme der Leitungselektronen (pro Elektron) des Ni beim Curiepunkt ist etwas größer als der Sprung der summarischen spezifischen Wärme (pro Atom).

2. Die positiven Metallionen des Ni spielen bei den ferromagnetischen Prozessen keine merkliche Rolle.

3. Der Sitz des Elementarmagneten ist im Leitungselektron selbst zu suchen.

Leningrad, Phys.-Techn. Laboratorium, 31. Dezember 1928.

---

* In unserer vorläufigen Note (Naturwissensch. **16**, 1026, 1928, Nr. 48) behaupteten wir, daß $\Delta_\theta c_l$ genau dem $\Delta_\theta c_e$ gleich ist. Diese Behauptung war das Resultat eines zufälligen Rechenfehlers.

** Um $\Delta_\theta c_l$ einen von Null verschiedenen merklichen Wert zuzuschreiben, müßte man n noch viel kleiner annehmen.

Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus.

II. Teil.

Von **J. Dorfman** und **I. Kikoin** in Leningrad.

(Eingegangen am 4. Februar 1929.)

Auf Grund theoretischer Bearbeitung der im I. Teil beim Ni experimentell gewonnenen Resultate gelingt es: 1. den numerischen Wert des Spinmoments des Leitungselektrons im Metall direkt zu bestimmen; er ergibt sich zu einem Bohrschen Magneton; 2. die Anzahl der Leitungselektronen im Ni-Metall zu finden, wobei sich herausstellt, daß diese Zahl eine schwache Temperaturfunktion ist.

Einleitung.

Der im I. Teil direkt aus den Versuchen gezogene Schluß lautet, daß der Sprung der spezifischen Wärme der Leitungselektronen (pro Elektron), der aus der Anomalie der thermoelektrischen Eigenschaften hergeleitet werden kann, ungefähr gleich ist dem kalorimetrisch gemessenen Sprung der gesamten spezifischen Wärme des Ni-Metalls (pro Atom). Dies Resultat wird dahin gedeutet, daß die Leitungselektronen beim Ni die Rolle der Elementarmagnete spielen.

Diese neue Tatsache bietet aber nicht nur ein prinzipielles Interesse für das Problem des Ferromagnetismus, sondern scheint, wie wir hier zeigen wollen, eine Möglichkeit zu eröffnen, die aus der Spektraltheorie gezogenen Schlüsse über die Eigenschaften des Elektrons zu prüfen. Und zwar erlauben die hier folgenden Überlegungen, sowohl das magnetische Moment des Spins als auch die Anzahl der Leitungselektronen quantitativ herzuleiten.

Das magnetische Moment des Leitungselektrons.

Bisher kennen wir noch keine endgültige Theorie des Ferromagnetismus. Wie diese Theorie aber auch aussehen wird, so darf man augenblicklich auf Grund zahlreicher experimenteller Tatsachen mit Sicherheit behaupten, daß die rein formelle Theorie von P. Weiss im großen und ganzen beibehalten werden kann. Die Änderungen, deren sie bedarf, betreffen zwei Fragen:

1. Die Natur des Molekularfeldes und 2. die sogenannte räumliche Quantelung.

Debye* und besonders D. Rožanski** haben versucht, die Quantelung in die Theorie einzuführen, ohne die bisher noch wenig aufgeklärte Frage über die Natur des Molekularfeldes irgendwie zu berücksichtigen.

Zieht man in Betracht, daß die Komponente des magnetischen Moments des Elementarmagnetchens in der Feldrichtung $M = mg$ ist (wo $m = j, j-1, j-2 \ldots -j$), während die klassische Weisssche Theorie dem M sämtliche Werte von $-M$ bis M zuschrieb, so müssen alle Formeln der Theorie des Ferromagnetismus in entsprechender Weise umgeformt werden.

So erhält man z. B. (pro Elementarmagnet):

$$\Delta_v C_m = \frac{5}{2} k \frac{j(j+1)}{j^2 + j + \frac{1}{2}}^{***}, \tag{1}$$

während die klassische Theorie von P. Weiss

$$\Delta_v C_m = \frac{5}{2} k \tag{2}$$

lieferte; bei $j = \infty$ geht natürlich (1) in (2) über.

Nun haben wir im I. Teil den numerischen Wert von $\Delta_v C_m = \Delta_v C_v$ direkt aus dem Experiment erhalten. Wir können also aus diesen Resultaten das dem Elektron entsprechende j finden. Setzt man in (1) die von uns erhaltenen Werte ein:

$$\Delta_v C_v = 4{,}7 \cdot 10^{-24} \frac{\text{cal}}{\text{Grad}}$$

und

$$\Delta_v C_v = 4{,}8 \cdot 10^{-24} \frac{\text{cal}}{\text{Grad}},$$

so erhält man für j die Werte

$$\left.\begin{aligned} j &= 0{,}465 \\ \text{und} \quad j &= 0{,}482 \end{aligned}\right\} \text{ im Mittel } \underline{j = 0{,}473}.$$

Also mit einer Genauigkeit von etwa 5 % ist

$$j = \tfrac{1}{2}.$$

---

* P. Debye, Marx' Handb. d. Radiologie VI, S. 712.
** D. Rožansky, Phys. ZS. 27, 779, 1926.
*** Eine Herleitung dieses Ausdrucks verdanken wir Herrn L. Landau.

Nun kann man g aus dem magnetomechanischen Effekt des Ni finden *. Wie bekannt, ist

$$g = 2.$$

Also erhalten wir für die maximale Komponente des magnetischen Moments eines Leitungselektrons (in Bohrschen Einheiten $= M_B$ ausgedrückt) den Wert

$$gj = M = 2 \times 0{,}473\, M_B = 0{,}946\, M_B \simeq 1\, M_B$$

in vorzüglicher Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussetzungen.

Soweit uns bekannt ist, ist damit zum erstenmal der absolute Wert des Spinmoments eines Leitungselektrons im Metall empirisch gewonnen worden.

Wir möchten dieses Ergebnis sogar als einen experimentellen Beweis für die Existenz eines Spinmoments ansehen.

Die Anzahl der Leitungselektronen.

Betrachten wir die Werte von $\Delta_\vartheta C_e$ (aus unseren Messungen) und $\Delta_\vartheta C_a$ aus den Messungen von P. Weiss und R. Forrer oder von Mme Ch. Lapp, so sehen wir, daß die Werte von $\Delta_\vartheta C_a$ kleiner sind als die $\Delta_\vartheta C_e$:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_\vartheta C_e &= 4{,}75 \cdot 10^{-24} \text{ thermoelektrisch,} \\ \Delta_\vartheta C_a &= 3{,}59 \cdot 10^{-24} \text{ kalorimetrisch **,} \\ \Delta_\vartheta C_a &= 3{,}87 \cdot 10^{-24} \text{ magnetokalorisch ***,} \end{aligned}\right\} \text{ Mittel } 3{,}72 \cdot 10^{-24}.$$

Die Diskrepanz dieser Werte ist viel größer als die Ungenauigkeit der Messungen, denn 4,75 unterscheidet sich von 3,72 um mehr als 20%.

$$\frac{3{,}72}{4{,}75} = 0{,}784.$$

Dieser Unterschied muß also reell sein. Woran liegt es denn, daß $\Delta_\vartheta C_e$, welches thermoelektrisch gemessen wird, sich von den $\Delta_\vartheta C_a$ in dieser Richtung unterscheidet? Der Unterschied wird verständlich, wenn wir beachten, daß in den thermoelektrischen Messungen die Anzahl der Elektronen, die aus dem Ni ins Pt übergeführt worden sind, direkt am Galvanometer ablesbar ist. In den thermoelektrischen Messungen wird also nicht nur die spezifische Wärme gemessen, sondern die dabei übergehenden Elektronen auch zugleich direkt aufgezählt. Daher liefern unsere Messungen das wirkliche $\Delta_\vartheta C_e$ pro Elektron.

---

* A. Landé, Ergebnisse der exakten Naturw., Bd. II, S. 161.

** Mme Ch. Lapp, l. c.

*** Aus den Daten von P. Weiss und R. Forrer, l. c., graphisch gewonnen.

Anders verhält es sich bei den Messungen von P. Weiss und R. Forrer oder von Mme Ch. Lapp. Hier ist die wirkliche Anzahl der Elementarmagnete unbekannt. Es wird die spezifische Wärme pro Gramm Ni-Metall gemessen und kann nur durch die Anzahl der Atome N_a dividiert werden. Ist nun die Anzahl der Elementarmagnete (Leitungselektronen) N_e von der Anzahl der Atome N_a verschieden, so muß eo ipso

$$\frac{\Delta_\theta C_a}{\Delta_\theta C_e} = \frac{N_e}{N_a} = n_\theta$$

sein. Wir finden nun

$$\frac{\Delta_\theta C_a}{\Delta_\theta C_e} = \frac{N_e}{N_a} = 0{,}785 = n_\theta.$$

Die Anzahl der Leitungselektronen im Ni beim Curiepunkt beträgt also nur etwa 78,5 % der Zahl der Atome.

Diese unsere Folgerung darf natürlich Bedenken erregen, aber sie läßt sich an einigen anderen Resultaten auch direkt prüfen.

Wenden wir uns nämlich zu der Theorie des Ferromagnetismus, wie sie oben benutzt worden ist, so hat man folgendes.

Bezeichnen wir mit A die sogenannte Konstante des Molekularfeldes, mit σ die spontane innere Magnetisierung pro Mol des ferromagnetischen Körpers und den Sprung der spezifischen Wärme pro Mol $\Delta_\theta C'_m$, so ist

$$\Delta_\theta C'_m = \frac{A}{2}\left|\frac{d(\sigma^2)}{dT}\right|_{T=\theta} \text{ (pro Mol).}$$

Nun läßt sich die Größe $\left(\frac{d(\sigma^2)}{dT}\right)_{T=\theta}$ ganz unabhängig von den kalorimetrischen Messungen bestimmen; so haben z. B. P. Weiss und Forrer direkt aus magnetischen und magnetokalorischen Daten σ und $\left|\frac{d(\sigma^2)}{dT}\right|_{T=\theta} = \gamma'$ bestimmt.

Die obengenannte Theorie erlaubt nun γ' zu berechnen. Ist die Anzahl der Elementarmagnete pro Mol $N_{e\theta} = n_\theta N_a$, wobei $N_a = 6{,}06 \cdot 10^{23}$, so ist (für $j = \frac{1}{2}$)

$$\gamma'_1 = \frac{3 N_a^2}{\Theta} \mu^2 n_\theta^2 = 14{,}85 \cdot 10^4 n_\theta^2,$$

wo $\mu = 1 M_B$ ist.

Die experimentellen Daten liefern γ'_2 (pro Mol):

$$\gamma'_2 = 9{,}32 \cdot 10^4.$$

Da nun $\gamma'_1 = \gamma'_2$, so ist

$$n_\theta^2 = 0{,}6295$$

und

$$n_\theta = 0{,}793.$$

Aus zwei voneinander ganz unabhängigen Methoden erhalten wir

$$\left.\begin{array}{ll} 1.\ \text{aus } \Delta C & n_s = 0{,}785, \\ 2.\ \text{aus } \left|\dfrac{d(\sigma^2)}{dT}\right|_{T=0} & n_s = 0{,}793, \end{array}\right\} \text{ im Mittel } \sim 0{,}79.$$

Die Zahlen stimmen miteinander innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Damit wird eine sichere Basis für unsere Behauptungen gewonnen. Wir sehen, daß tatsächlich N_s sich von N_a unterscheidet.

Auf entsprechende Weise läßt sich auch vielleicht das Resultat der Messungen von P. Weiss bei niedrigen Temperaturen (auf absoluten Nullpunkt extrapoliert) interpretieren. Wir erwarten für die Sättigungsmagnetisierung des Ni beim absoluten Nullpunkt

$$\sigma_0 = N_s \mu, \quad \text{wo } \mu = 1\, M_B,$$

also

$$\sigma_0 = n_0 N_a \mu,$$

und

$$n_0 = \frac{\sigma_0}{N_a \mu}.$$

Aus den Weissschen Messungen bekommt man $\sigma_0 = 0{,}6\, N_a \mu$, also

$$n_0 = 0{,}60.$$

Die Anzahl der Leitungselektronen beträgt also bei Ni beim absoluten Nullpunkt ungefähr 60 % der Anzahl der Atome.

Oberhalb des Curiepunktes zwischen 753° und 904° abs. gehorcht Ni dem Curie-Weissschen Gesetz

$$\chi = \frac{N_s \mu^2}{k(T-\vartheta)} = \frac{n_T N_a \mu^2}{k(T-\vartheta)},$$

wo $\vartheta = 651$ ist.

Berechnet man n_T aus diesen Daten*, so folgt (zwischen 753° und 904° abs.)

$$n_T = \text{Const} = 0{,}842.$$

Wir haben also:

$$\left.\begin{array}{lll} T = 0, & n_0 = 0{,}6, & N_{s0} = 3{,}67 \cdot 10^{23} \\ T = \Theta = 630^0, & n_s = 0{,}788, & N_{s\Theta} = 4{,}78 \cdot 10^{23} \\ \text{und} & & \\ T = 753^0 \text{ bis } T = 1153^0 & n_T = 0{,}842, & N_{sT} = 5{,}1 \cdot 10^{23} \end{array}\right\} \text{ pro Mol,}$$

während $N_a = 6{,}06 \cdot 10^{23}$.

* Weiss und Forrer, l. c.

Die Kombination verschiedener Daten miteinander erlaubt uns hier, wie es scheint, zum ersten Male, die Anzahl der Leitungselektronen in einem Metall genau zu bestimmen.

Der Gang der N_e-Werte, der sich hier aus den magnetischen und thermoelektrischen Eigenschaften ergibt, könnte vielleicht durch eine Untersuchung des Photoeffekts beim Ni (in Abhängigkeit von T) direkt geprüft werden.

Folgerungen.

Obgleich die in unserer Arbeit hervorgehobene Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus wahrscheinlich kaum schwerwiegende Bedenken erregen kann, ist doch eine konsequente Durchführung dieser Ansicht in der Theorie des Ferromagnetismus mit einigen Schwierigkeiten verbunden.

Erstens folgt aus unseren Ergebnissen, daß die Leitungselektronen im Ni nicht mehr wie ein Elektronengas betrachtet werden können; der Austauscheffekt, der wahrscheinlich für die Existenz des „Molekularfeldes" verantwortlich ist, kann nicht zwischen „freien" Elektronen, wie sie in der ursprünglichen Paulischen Theorie betrachtet werden, auftreten. Falls man von den wellenmechanischen Vorstellungen absieht, muß man also annehmen, daß die Leitungselektronen in einem ferromagnetischen Metall sich auf ungeschlossenen Quantenbahnen bewegen. Somit ist also die Sommerfeld-Paulische Theorie der Metalle nur als eine erste Annäherung zu betrachten*.

Zweitens tritt die Frage auf: Wie verhalten sich in magnetischer Hinsicht die Ionen des Ni im Metall?

Die oben aufgezählten Daten können wohl dahin gedeutet werden, daß die positiven Ionen im Ni-Metall sogar keinen merklichen Paramagnetismus aufweisen. Nun ist diese Tatsache nicht ohne weiteres zu verstehen, denn die Ionen $\overset{+}{\mathrm{Ni}}$ oder $\overset{++}{\mathrm{Ni}}$ haben wahrscheinlich ein magnetisches Moment. Wenn sich diese Ionen hier wie diamagnetisch verhalten, so kann wohl diese Eigentümlichkeit auf folgende Weise erklärt werden. Es ist die Möglichkeit vorhanden, daß die Ni-Ionen, deren Dimensionen sicher die Dimensionen normaler geschlossener Ionen übertreffen, sich miteinander verketten, also sozusagen eine Komplexverbindung eingehen, wobei die einzelnen Ionenmomente gegenseitig kompensiert werden. Diese Möglichkeit kann vielleicht aus den Eigenschaften der meisten Nickelsalze heraus-

* Diese Überlegung verdanken wir Herrn Prof. J. Frenkel.

extrapoliert werden. Denn bei den meisten dieser Salze gilt das Curie-Weisssche Gesetz, wobei meistens ein negatives Molekularfeld bemerkbar wird*. Dies Molekularfeld wächst mit der Annäherung der Ionen zueinander, zwingt sie zum gegenseitigen Kompensieren und hindert die Magnetisierung im äußeren Magnetfelde. Da nun im Metall die Zwischenräume zwischen den Nachbarionen viel kleiner sind als in den Salzen, so ist ein sehr erhebliches Ansteigen des negativen Molekularfeldes zu erwarten.

Noch eines wäre zu den hier beschriebenen Überlegungen zu bemerken. Da die Eigenschaften der verschiedenen ferromagnetischen Metalle keine wesentlichen Unterschiede voneinander aufweisen, so darf wohl aus dem oben Gesagten gefolgert werden, daß die von uns gewonnenen allgemeinen Tatsachen auch auf andere Ferromagnetika übertragen werden können. Allerdings ist eine entsprechende Erforschung anderer Metalle wie eine Prüfung unserer Resultate anzusehen. Eine derartige experimentelle Arbeit über das Fe ist augenblicklich im Gange.

Sind diese Überlegungen richtig, so ist zu erwarten, daß bei allen übrigen Ferromagnetika ein Sprung der spezifischen Wärme der Leitungselektronen beobachtet werden kann. Qualitativ ist diese Folgerung im Einklang mit allen bisher bekannten Tatsachen. Aber auch quantitativ muß $\Delta_\vartheta C_e$ für alle Ferromagnetika übereinstimmen, denn $\Delta_\vartheta C_e$ ist keine Materialkonstante, sondern eine Universalkonstante des Elektrons. Bei den Legierungen könnte man erwarten, daß nicht alle Leitungselektronen beim Ferromagnetismus beteiligt sind, daß also $\Delta_\vartheta C_e$ scheinbar kleiner ausfällt als bei den reinen Metallen. Leider vermissen wir bisher sorgfältige quantitative Daten über die thermoelektrischen Eigenschaften der übrigen Ferromagnetika.

Das $\Delta_\vartheta C_a$ ist auch bisher, außer am Ni, nur für Fe, Magnetit und einige Legierungen gemessen worden. Beim Fe ist $\Delta_\vartheta C_a$ ungefähr dreimal größer als das theoretische $\Delta_\vartheta C_e$. Falls unsere Versuche beim Fe den theoretisch zu erwartenden Wert für $\Delta_\vartheta C_e$ ergeben werden, so wird daraus erschlossen werden, daß im Eisenmetall ungefähr drei Leitungselektronen pro Atom kommen. Eine endgültige Entscheidung dieser Frage überlassen wir einer späteren Abhandlung (III. Teil).

---

* Ein positives Molekularfeld ist bisher nur bei den Chloriden der Eisenmetalle beobachtet worden. Eine eingehende Durchforschung sämtlicher Halogenide der Eisenmetalle wird uns wahrscheinlich erlauben, diese Frage aufzuklären. Eine derartige Arbeit ist augenblicklich in Vorbereitung.

Zusammenfassung.

Wir sehen also, daß aus einer entsprechenden Behandlung der thermoelektrischen und magnetischen Eigenschaften des Ni-Metalls ganz neue Tatsachen ans Licht gebracht werden können, die sowohl die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus betreffen, als auch direkte numerische Werte für das magnetische Moment (Spin) des Elektrons und für die Anzahl der Leitungselektronen im Metall liefern.

Wir fassen unsere Ergebnisse zusammen:

1. Die ferromagnetischen und paramagnetischen Eigenschaften des Ni-Metalls werden ausschließlich durch die Leitungselektronen bedingt.

2. Zum ersten Male gelingt es, den numerischen Wert des Spinmoments des Leitungselektrons im Metall zu bestimmen. Er ergibt sich zu 1 M_B mit einer Genauigkeit von 5 %.

3. Die Anzahl der Leitungselektronen im Ni-Metall hängt von der Temperatur ab. Diese Anzahl kann für verschiedene Temperaturen direkt bestimmt werden.

Leningrad, Phys.-Techn. Laboratorium, 31. Dezember 1928.

Zur Quantenmechanik der Radioaktivität. (Nachtrag.)

Von **J. Kudar** in Berlin.

(Eingegangen am 8. Februar 1929.)

In meinen früheren Mitteilungen* habe ich die konsequente Anwendung der Wellengleichung von Gamow

$$f(\psi) \equiv \Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{i h \lambda}{4\pi} - U\right)\psi = 0 \qquad (1)$$

auf die Gamowsche Idee** vorgeschlagen. Diese Wellengleichung ist nicht selbstadjungiert, da sich der Ausdruck

$$\tilde{\psi} f(\psi) - \psi \tilde{f}(\tilde{\psi})$$

in Divergenzform nicht darstellen läßt. Infolge der Nichtselbstadjungiertheit von (1) erscheinen in dem mathematischen Charakter dieses Problems einige Besonderheiten, die in den bisher üblichen quantenmechanischen Problemen nicht vorgekommen sind. Vor allem ist die Quadratintegrierbarkeit der Wellenfunktion — wenigstens in dem gewöhnlichen Sinne — nicht nehr möglich, da ψ für große Entfernungen exponentiell zunimmt. Nun möchte ich darauf hinweisen, daß $\psi\tilde{\psi}$ in einem anderen Sinne doch integrierbar ist. Nehmen wir an, daß U in (1) für sehr große Entfernungen verschwindet (wie z. B. das Coulombpotential), so erhalten wir gemäß (1) für große Werte von r die (weglaufende) Kugelwelle in der zeitabhängigen Form

$$\psi = \frac{1}{r} e^{\left(-\frac{\lambda}{2} + i\frac{2\pi E}{h}\right)t - i\frac{2\pi\sqrt{2m}}{h}\sqrt{E + i\frac{h\lambda}{4\pi}}\,r}.$$

Da $h\lambda \ll E$ ist, betrachten wir nur die Näherung

$$\sqrt{E + i\frac{h\lambda}{4\pi}} \sim \sqrt{E} + \frac{i h \lambda}{8\pi\sqrt{E}}.$$

Setzen wir $E = \frac{m v^2}{2}$, wo v die Geschwindigkeit des emittierten α-Teilchens bedeutet, so ergibt sich (natürlich für große Werte von r)

$$\psi\tilde{\psi} = \frac{1}{r^2} e^{\left(\frac{r}{v} - t\right)\lambda}. \qquad (2)$$

---

* ZS. f. Phys. **53**, 61, 95 u. 134, 1929.

** G. Gamow, ebenda **51**, 204, 1928.

Es liegt nahe, das gewöhnliche Raumintegral von $\psi\tilde{\psi}$ hier durch den Grenzwert

$$\lim_{t=\infty} \int_0^{R=vt} \psi\tilde{\psi}\, d\Omega \qquad \begin{matrix}(d\Omega = \text{Volumenelement} \\ R = \text{Radius der Kugel})\end{matrix} \tag{3}$$

zu ersetzen. In Hinsicht auf (2) ist dieser Grenzwert:

$$\frac{4\pi v}{\lambda}.$$

(3) bedeutet, daß man sozusagen mit der Geschwindigkeit des α-Teilchens integrieren soll. Das Integral darf nur bei $t \to \infty$ über den ganzen Raum erstreckt werden. Es ist zu hoffen, daß dieses Verfahren für eine eingehende Untersuchung der nichtselbstadjungierten Wellengleichung (1) nützlich sein kann*.

Anmerkungen bei der Korrektur.

1. Um Mißverständnissen vorzubeugen, muß ich nachträglich betonen, daß der Ausdruck: „selbstadjungiert" hier und in meinen früheren Mitteilungen in dem Sinne von P. Jordan** zu verstehen ist.

---

* Dagegen hat man bei der selbstadjungierten Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\psi = 0 \qquad (E = \text{reell}) \tag{a}$$

mit der Kugelwelle

$$\psi = \frac{1}{r} e^{\frac{2\pi i}{h} Et - \frac{2\pi i \sqrt{2mE}}{h} r}, \tag{b}$$

die für $U \to 0$ (bei $r \to \infty$) eine asymptotische Lösung von (a) ist, unüberwindliche Schwierigkeiten. Aus (b) folgt nämlich

$$\psi\tilde{\psi} = \frac{1}{r^2},$$

also das Raumintegral von $\psi\tilde{\psi}$ ist divergent, und zwar für jeden Wert von t, da $\psi\tilde{\psi}$ von der Zeit nicht abhängt. Ferner, was noch schwerwiegender ist, hat (a) keine im Endlichen überall reguläre Lösung, die im Unendlichen in die weglaufende Welle (b) übergeht. Aus (a) ergibt sich

$$\tilde{\psi}\frac{d^2\psi}{dr^2} - \psi\frac{d^2\tilde{\psi}}{dr^2} + \frac{2}{r}\left(\tilde{\psi}\frac{d\psi}{dr} - \psi\frac{d\tilde{\psi}}{dr}\right) = 0,$$

d. h.

$$\tilde{\psi}\frac{d\psi}{dr} - \psi\frac{d\tilde{\psi}}{dr} = \frac{\text{Const}}{r^2}. \tag{c}$$

Bei Const $= 0$ gibt es keine weglaufende Welle; ist aber Const $\neq 0$, so ist ψ für $r = 0$ nicht regulär, da (c) für den ganzen Raum gilt. Schon deshalb ist das Problem der Radioaktivität, wobei die weglaufende Welle unentbehrlich ist, nur für die nichtselbstadjungierte Wellengleichung diskutabel.

** ZS f. Phys. 40, 809, 1927; z. B. Formel (18), S. 819.

2. Auf Grund dieses Nachtrags soll die Schlußbemerkung meiner früheren Mitteilung*) folgendermaßen ergänzt werden: Es hat keinen physikalischen Sinn, das räumliche Bild des radioaktiven Wellenvorganges unabhängig von der Zeit zu betrachten. Die Gleichung

$$\psi \bar{\psi} = \text{const}, \tag{4}$$

die einen Zusammenhang zwischen t (Zeit) und r (Entfernung vom Kern) feststellt, repräsentiert eben die Kinematik des emittierten Teilchens; es wurde ja oben angeführt, daß für große Entfernungen

$$\psi \bar{\psi} = \frac{1}{r^2} e^{\left(\frac{r}{v} - t\right)\lambda}$$

gilt, wobei v die Geschwindigkeit des weglaufenden Teilchens bedeutet. Für kleinere Werte von r liefert die „kinematische Gleichung" (4) sehr kleine Geschwindigkeiten, insbesondere in dem Gebiet, wo das Potential höher ist als die Energie. Die Zeit, die nötig ist, um die Potentialschwelle mit dieser [also aus (4) berechneten] Geschwindigkeit zu durchlaufen, ist eben ein Maß für die Lebensdauer des radioaktiven Atomkernes.

3. Für das Auftreten seltener α-Teilchen von übernormaler Reichweite**) finden wir die folgende Erklärung: Wenn in dem Kerne mehrere α-Teilchen mit verschiedenen (positiven) Energiewerten vorhanden sind, so gilt die Geiger-Nuttallsche Beziehung nur für die Emission mit der kleinsten Geschwindigkeit. Dann werden aber α-Teilchen von den höheren Niveaus auf das tiefste Niveau hinübergehen. Dieser Vorgang ist mit γ-Strahlung begleitet***. Infolge dieser Quantensprünge wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen mit einer den höheren Energieniveaus entsprechenden Geschwindigkeit den Kern verlasse, sehr vermindert. Eine quantitative Untersuchung kann aber nur dann vorgenommen werden, wenn in der Gamowschen Theorie auch die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten möglich wird. Es gibt bekanntlich mehrere α-strahlende Elemente, bei denen keine γ-Strahlung beobachtet wurde. Es ist anzunehmen, daß in solchen Kernen für das α-Teilchen nur ein einziges positives Energieniveau möglich ist; dann kann natürlich keine γ-Strahlung auftreten.

Dem ungarischen Kultusministerium danke ich für die Gewährung eines Stipendiums, wodurch eine Verlängerung meines Aufenthaltes in Berlin ermöglicht wurde.

* l. c., S. 137.

** Vgl. K. Philipp und K. Donat, ZS. f. Phys. **52**, 759, 1928.

*** Die Emission des Teilchens selbst ist ein strahlungsloser Vorgang.

Der numerische Wert des Planckschen Wirkungsquantums h nach den Konstanten aus der Elektrodenfunktion und dem Minimumpotential.

Von **Fr. Klingelfuss** in Basel.

(Eingegangen am 18. Februar 1929.)

Indem das Minimumpotential V_k für ein Gas als Konstante und für Luft gleich der elektrostatischen Einheit des Potentials gesetzt wird, läßt sich der numerische Wert des Planckschen Wirkungsquantums nach der Gleichung $h = \frac{V_k \cdot h_{ü} \cdot 10^{-27}}{8\pi \mathfrak{E}_{ü}}$, in der $\mathfrak{E}_{ü}/h_{ü}$ die Feldstärke für 10^{-8} cm bedeutet, berechnen.

Die Energiegleichung (14a) a. a. O.* $e V_k = 2h\nu_k = 2h\frac{c}{\lambda_k}$ läßt sich, wie gezeigt wurde**, in der Form schreiben

$$V_k = \frac{\alpha}{\lambda_k} + \beta . \lambda_k . \tag{1}$$

Hierin bedeuten

$$\alpha = \frac{hc}{e}, \tag{1a}$$

$$\beta = \frac{\mathfrak{E}_{ü}}{h_{ü}} . \tag{1b}$$

α hat die Dimension „freie Elektrizität“ und β die Dimension einer Feldstärke, $h_{ü}$ ist das Verhältnis von $\lambda_{ü} : \delta_{ü}$ und hat keine Dimension.

Mit $h = 654 . 10^{-29}$, $e = 1{,}591\,55 . 10^{-20}$, c Lichtgeschwindigkeit $= 3 . 10^{10}$, ferner mit $\mathfrak{E}_{ü} = 1387{,}5$ Volt/mm, $h_{ü} = 760$ ergibt sich nach (9) a. a. O.*** $V_k = 300{,}03$ Volt mit $\lambda_k = 82{,}171$ Å.-E. Da $h = (654 \pm 1) . 10^{-29}$ Erg sec zurzeit als genauester Wert für das Plancksche Wirkungsquantum angegeben wird****, würde hiernach das Minimumpotential $V_k = 300 \pm 0{,}47$ Volt gesetzt werden müssen; eine so große Spanne für V_k ist nach den Gleichungen (18) bis (20) a. a. O.† sehr unwahrscheinlich.

Es muß nach dem sich aus der Gleichung (9) a. a. O.*** ergebenden Wert von V_k der Wert von h sehr nahe bei $654 . 10^{-29}$ liegen, mit einer Differenz, die kleiner ist als $\pm 1 . 10^{-29}$.

---

* ZS. f. Phys. **52**, 890, 1928.
** Ebenda, S. 747.
*** Ebenda, S. 130.
**** Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik, S. 29, 1923.
† ZS. f. Phys. **53**, 154, 1929.

Um das festzustellen, machen wir die Annahme, das Minimumpotential in Luft liege genau bei 300 Volt. Das bedeutet gegen den sich nach (9) a. a. O. mit $h = 654 \cdot 10^{-29}$ ergebenden Wert von 300,03 Volt eine Differenz von 0,1 ‰.

Da es sich bei dem zu ermittelnden Wert von h um eine sehr kleine Differenz mit dem in der ersten Berechnung benutzten Wert handeln wird, sollen im folgenden weniger Stellen vernachlässigt werden.

Wir setzen in die Gleichung (1 b) nach der Gleichung für das Funkenpotential

$$\mathfrak{E}_{\ddot{u}} = k\left(\frac{1}{10} + \frac{1}{\delta_0}\right), \tag{2a}$$

was mit $k = 4041{,}6$ und $\delta_0 = 4{,}11$*, ferner $h_{\ddot{u}} = 760$**

$$\frac{\mathfrak{E}_{\ddot{u}}}{h_{\ddot{u}}} = \beta = 1{,}825681 \text{ Volt/Å.-E.} \tag{2}$$

gibt.

In der Gleichung (1) für das Minimumpotential ist, wie sich leicht nachweisen läßt,

$$\beta\lambda_k = \frac{\alpha}{\lambda_k} = \frac{V_k}{2}. \tag{1c}$$

Hieraus erhalten wir

$$\lambda_k = \frac{V_k}{2\beta}, \tag{3}$$

und mit β nach (2)

$$\lambda_k = 82{,}161\,12 \text{ Å.-E.} \tag{4}$$

Nun ist nach (14a) a. a. O.*** $e V_k = 2h\nu_k = 2h\frac{c}{\lambda_k}$. Setzt man hierin nach (19) a. a. O.**** $e = \frac{c \cdot 10^{-19}}{2\pi V_k}$, so wird

$$h = \frac{\lambda_k \cdot [10^{-19}]}{4\pi} \text{ Erg sec.} \tag{5}$$

In dieser Gleichung hat der Koeffizient $[10^{-19}]$ die Dimension cm g $\sec^{-1}$ †. Schreiben wir nach (3) $\lambda_k = \frac{V_k}{2\beta} \cdot 10^{-8}$ cm und nach (1 b) $\beta = \mathfrak{E}_{\ddot{u}}/h_{\ddot{u}}$ und setzen das in (5) ein, so erhalten wir schließlich

$$h = \frac{V_k \cdot h_{\ddot{u}} \cdot 10^{-27}}{8\pi\mathfrak{E}_{\ddot{u}}}. \tag{6}$$

---

* Ann. d. Phys. **82**, 279 und 281, 1927. Verh. d. Naturf. Ges. Basel **38**, 101, 1927.
** ZS. f. Phys. **52**, 130, 1928.
*** Ebenda, S. 890.
**** Ebenda **53**, 154, 1929.
† Ebenda **53**, 154, Gleichung (18).

Hierin ist $10^{-27} = 10^{-8}[10^{-19}]$, worin der eingeklammerte Faktor die weiter oben angegebene Dimension hat.

Nach diesem Ausdruck erhält man mit $V_k = 300$ Volt, $h_{ü} = 760$, und nach (2a) mit $k = 4041{,}6$ und $\delta_0 = 4{,}11$ cm $\mathfrak{E}_{ü} = 1387{,}5176$ Volt/mm

$$h = 653{,}8174 \,.\, 10^{-29} \text{ Erg sec.} \tag{6a}$$

Mit diesem Wert für h und $e = 1{,}5915493 \,.\, 10^{-20}$ wird nach (1a)

$$\alpha = 12324{,}1686. \tag{7}$$

Nach (12) a. a. O.* ist $\lambda_k^2 = \alpha/\beta =$ konstant; mit den Werten nach (7) und (2) ergibt sich

$$\lambda_k = 82{,}16114 \text{ Å.-E.} \tag{8}$$

Das Mittel der beiden Werte für λ_k nach (4) und (8) ist

$$\lambda_{k\,\text{mittel}} = 82{,}16113 \text{ Å.-E.} \tag{9}$$

Diesen Wert für λ_k in (1) eingesetzt und für α und β die Werte nach (7) und (2) ergibt die Rechnung

$$V_k = 300 \text{ Volt},$$

mit der Differenz $\Delta = + 3 \,.\, 10^{-6}$ Volt.

Setzt man den Wert nach (9) für λ_k und nach (6a) für h in die Gleichung (14b) a. a. O.**, so erhält man die Elementarladung daraus zu

$$e = 4{,}774647 \,.\, 10^{-10} \text{ elst. Einh.},$$

was gegenüber dem Wert nach der Gleichung (20) a. a. O.*** die Differenz von $\Delta = -(1 \,.\, 10^{-6})\, 10^{-10}$ ergibt.

Die Konstanten k und $\mathfrak{E}_{ü}$, die in der Gleichung (6) vorkommen, sind aus der Elektrodenfunktion beim Funkenpotential in Luft von Atmosphärendruck herübergenommen. Deren numerische Werte haben sich für den ganzen Umfang, soweit experimentelle Angaben vorliegen, gut bestätigt. Man vergleiche diesbezüglich die vorhergehenden Veröffentlichungen über das Funkenpotential in Luft von Atmosphärendruck****.

Basel, 15. Februar 1929.

---

* ZS. f. Phys. **52**, 746, 1928.

** Ebenda, S. 890.

*** Ebenda **53**, 155, 1929.

**** Ann. d. Phys. **82**, 275, 1927 und **83**, 565, 1927. Verh. d. Naturf. Ges. Basel **38**, 101, 1927.

Eine Übertragung der Diracschen Theorie des Elektrons in gewohnte Formen.

Von **E. Madelung** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 1. März 1929.)

Es wird gezeigt, daß die Theorie Diracs in normaler Vektorschreibweise zu Gleichungen führt, die denen der Maxwellschen Theorie sehr ähnlich sind. Die Lösungsmethode für ein spezielles Problem wird gegeben.

Die Form, in der Herr Dirac seine wunderbare Theorie des Elektrons* dargestellt hat, weicht so sehr von den gewohnten Formen ab, daß ein Einblick in ihr eigentliches Wesen sehr erschwert ist. Die folgende Darstellung bedient sich dagegen nur gewohnter Begriffe.

Ich setze das folgende Gleichungssystem an:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{ic}\frac{\partial \sigma}{\partial t} - \operatorname{div}\mathfrak{S} + \frac{mc^2}{K}\sigma = \frac{e\varphi}{K}\sigma + \frac{ie}{K}(\mathfrak{A}\mathfrak{S}), \qquad \left(K = \frac{hc}{2\pi}\right),\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial t} + \operatorname{grad}\sigma + \operatorname{rot}\mathfrak{T} - \frac{mc^2}{K}\mathfrak{S} = \frac{e\varphi}{K}\mathfrak{S} - \frac{ie}{K}(\mathfrak{A}\sigma + [\mathfrak{A}\mathfrak{T}]),\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial \tau}{\partial t} - \operatorname{div}\mathfrak{T} - \frac{mc^2}{K}\tau = \frac{e\varphi}{K}\tau + \frac{ie}{K}(\mathfrak{A}\mathfrak{T}),\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial t} + \operatorname{grad}\tau + \operatorname{rot}\mathfrak{S} + \frac{mc^2}{K}\mathfrak{T} = \frac{e\varphi}{K}\mathfrak{T} - \frac{ie}{K}(\mathfrak{A}\tau + [\mathfrak{A}\mathfrak{S}]).
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Man bestätigt durch Elimination leicht, daß für $\varphi = 0$ und $\mathfrak{A} = 0$ d. h. bei Abwesenheit eines äußeren Feldes (φ und $\mathfrak{A}$ sind die elektrischen Potentiale), jede der Größen σ, τ, $\mathfrak{S}$, $\mathfrak{T}$ (bzw. deren Komponenten) die relativistische Wellengleichung:

$$\Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \left(\frac{mc^2}{K}\right)^2 = 0$$

erfüllt.

Die rechten Seiten sind so gebildet, daß jedem $\frac{1}{ic}\frac{\partial}{\partial t}$ links $\frac{e\varphi}{K}$ rechts, jedem $\frac{\partial}{\partial x_i}$ links $-\frac{ie}{K}\mathfrak{A}_{x_i}$ rechts entspricht.

Durch die Aufstellung des Gleichungssystem ist die Forderung Diracs erfüllt, die Wellengleichung des Elektrons als simultanes System erster Ordnung darzustellen, das auf die relativistische Wellengleichung führt. Im Gegensatz zu ihm haben wir aber acht statt vier Komponentengleichungen und damit vollkommene Symmetrie.

* Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 610, 1928.

Auf die Ähnlichkeit mit den Maxwellschen Gleichungen sei gleich hier aufmerksam gemacht.

Der von Dirac behandelte Fall eines zentralsymmetrischen statischen Kraftfeldes $\mathfrak{A} = 0$, $\varphi = \varphi(r)$ kann mit unseren Gleichungen wie folgt erledigt werden. Man setze, wie üblich, zunächst $\frac{1}{ic}\frac{\partial}{\partial t} = -\frac{E}{K}$ und erhält das spezielle System:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{K}(mc^2 - E - e\varphi)\,\sigma = \operatorname{div}\mathfrak{S},\\
&\frac{1}{K}(mc^2 + E + e\varphi)\,\mathfrak{S} = \operatorname{grad}\sigma + \operatorname{rot}\mathfrak{T},\\
&\frac{1}{K}(mc^2 + E + e\varphi)\,\tau = -\operatorname{div}\mathfrak{T},\\
&\frac{1}{K}(mc^2 - E - e\varphi)\,\mathfrak{T} = -\operatorname{grad}\tau - \operatorname{rot}\mathfrak{S}.
\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Es gelten mit einer Funktion $f(r)$ von r allein folgende Identitäten:

$$\begin{aligned}
(\mathfrak{r}\ \operatorname{rot} f(r)\,\mathfrak{a}) &= f(r)\,(\mathfrak{r}\ \operatorname{rot}\mathfrak{a}),\\
[\mathfrak{r}\ \operatorname{grad} f(r)\,\alpha] &= f(r)\,[\mathfrak{r}\ \operatorname{grad}\alpha],\\
\operatorname{rot}[\mathfrak{r} f(r)\,\mathfrak{a}] - [\mathfrak{r}\ \operatorname{rot} f(r)\,\mathfrak{a}] &= f(r)\,(\operatorname{rot}[\mathfrak{r}\mathfrak{a}] - [\mathfrak{r}\ \operatorname{rot}\mathfrak{a}]),\\
\mathfrak{r}\ \operatorname{div} f(r)\,\mathfrak{a} - \operatorname{grad}(\mathfrak{r} f(r)\,\mathfrak{a}) &= f(r)\,(\mathfrak{r}\operatorname{div}\mathfrak{a} - \operatorname{grad}(\mathfrak{r}\mathfrak{a})).
\end{aligned}$$

Man beachte ferner:

$$\begin{aligned}
(\mathfrak{r}\ \operatorname{rot}\mathfrak{a}) &= -\operatorname{div}[\mathfrak{r}\mathfrak{a}],\\
[\mathfrak{r}\ \operatorname{grad}\alpha] &= -\operatorname{rot}\mathfrak{r}\alpha,\\
\operatorname{rot}[\mathfrak{r}\mathfrak{a}] - [\mathfrak{r}\ \operatorname{rot}\mathfrak{a}] &= \mathfrak{r}\operatorname{div}\mathfrak{a} - \operatorname{grad}(\mathfrak{r}\mathfrak{a}) - \mathfrak{a}.
\end{aligned}$$

Man bestätigt damit, daß für folgende Größen:

$$\begin{aligned}
\sigma' &= -(\mathfrak{r}\ \operatorname{rot}\mathfrak{T}) + \sigma,\\
\mathfrak{S}' &= \operatorname{rot}[\mathfrak{r}\mathfrak{S}] - [\mathfrak{r}\ \operatorname{rot}\mathfrak{S}] - [\mathfrak{r}\ \operatorname{grad}\tau] + \mathfrak{S},\\
\tau' &= (\mathfrak{r}\ \operatorname{rot}\mathfrak{S}) - \tau,\\
\mathfrak{T}' &= -\operatorname{rot}[\mathfrak{r}\mathfrak{T}] + [\mathfrak{r}\ \operatorname{rot}\mathfrak{T}] + [\mathfrak{r}\ \operatorname{grad}\sigma] - \mathfrak{T}
\end{aligned}$$

dieselben Gleichungen (2) gelten, wie für die ungestrichenen. Es ist daher zulässig, den Ansatz

$$\sigma' = k\sigma, \quad \mathfrak{S}' = k\mathfrak{S}, \quad \tau' = k\tau, \quad \mathfrak{T}' = k\mathfrak{T}$$

zu machen. Das ergibt u. a.:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{K}(mc^2 + E + e\varphi)\,(\mathfrak{r}\mathfrak{S}) &= \frac{\partial}{\partial r}(r\sigma) - \frac{k}{r}(r\sigma),\\
\frac{1}{K}(mc^2 - E - e\varphi)\,(r\sigma) &= \frac{\partial}{\partial r}(\mathfrak{r}\mathfrak{S}) + \frac{k}{r}(\mathfrak{r}\mathfrak{S}).
\end{aligned}$$

Das sind gerade die Diracschen Gleichungen (l. c. S. 622, u.), wenn man $r\sigma = \psi_\alpha$, $(\mathfrak{r}\mathfrak{S}) = \psi_\beta$, $k = -j$ einsetzt. Das Problem ist also leicht auch ohne die Verwendung der Diracschen Operatoren zu lösen.

Es soll damit nicht gesagt werden, daß die Operatorenmethode unzweckmäßig sei. Im Gegenteil erleichtert sie entsprechend ihrem formalen Charakter häufig die nötigen Umformungen und gestattet sehr kurze Schreibungen. Wir übersetzen zur Illustration unsere Grundgleichungen in eine der Diracschen nahe verwandte Form.

Zunächst entwerfe ich das folgende Schema:

	α_0	α_1	α_2	α_3	$\beta_0 = \alpha_1\alpha_2\alpha_3$	$\beta_1 = \alpha_2\alpha_3$	$\beta_2 = \alpha_3\alpha_1$	$\beta_3 = \alpha_1\alpha_2$
σ . . .	σ	$-S_x$	$-S_y$	$-S_z$	$-\tau$	$-T_x$	$-T_y$	$-T_z$
S_x . . .	$-S_x$	$-\sigma$	$-T_z$	T_y	T_x	τ	S_z	$-S_y$
S_y . . .	$-S_y$	T_z	$-\sigma$	$-T_x$	T_y	$-S_z$	τ	S_x
S_z . . .	$-S_z$	$-T_y$	T_x	$-\sigma$	T_z	S_y	$-S_x$	τ
τ . . .	$-\tau$	T_x	T_y	T_z	σ	$-S_x$	$-S_y$	$-S_z$
T_x . . .	T_x	τ	S_z	$-S_y$	$-S_x$	σ	T_z	$-T_y$
T_y . . .	T_y	$-S_x$	τ	S_x	$-S_y$	$-T_z$	σ	T_x
T_z . . .	T_z	S_y	$-S_x$	τ	$-S_z$	T_y	$-T_x$	σ

Das Schema ist so zu verstehen, daß z. B. $T_z = -\alpha_3 S_x$ wird, d. h., daß die Symbole α_i bzw. β_i Operatoren sind, die aus den links stehenden Größen die entsprechenden Größen der Operatorspalten machen. Es handelt sich, wie man sieht, um Vertauschungsoperatoren mit Vorzeichenregeln.

Unser Gleichungssystem schreibt sich damit symbolisch:

$$\frac{1}{ic}\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_0 + \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}(\alpha_i + \frac{mc^2}{K} = \frac{e}{K}\left(\varphi(\alpha_0 - i\sum_{i=1}^{3}\mathfrak{A}_i(\alpha_i)\right), \quad *$$

angewandt auf sämtliche Größen σ bis T_z.

Man bestätigt leicht, daß, wie bei Dirac, $(\alpha_i)^2 = 1$ und $\alpha_i\alpha_k = -\alpha_k\alpha_i$.

Man kann weiter die $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$ als Komponenten eines Operatorvektors $\mathfrak{s}$ zusammenfassen (ebenso die $\beta_1\beta_2\beta_3$ zu $\mathfrak{t}$) und schreiben: $\mathfrak{t} = \frac{1}{2}[\mathfrak{s}\mathfrak{s}]$ und

$$\frac{1}{ic}\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_0 + \operatorname{div}(\mathfrak{s} + \frac{mc^2}{K} = \frac{e}{K}\left(\varphi(\alpha_0 - i(\mathfrak{A}(\mathfrak{s})\right).$$

* Die halben Klammern sollen andeuten, daß jeweils die Variable, z. B. σ, hinter den Operator einzusetzen ist. Vielleicht sind sie doch überflüssig, weil z. B. $\frac{\partial}{\partial t}\alpha_0$ allein ohne Sinn ist. Gefährlich scheint mir die Schreibweise $\alpha_0\frac{\partial}{\partial t}$!

In dieser Form kann man dann alle Rechnungen Diracs schreiben und jederzeit in normale Vektorgleichungen übersetzen.

Die Ähnlichkeit unserer Formeln mit denen der Elektrodynamik ersieht man deutlich durch folgenden Vergleich.

Setzt man:

$$\mu \mathfrak{H} = \operatorname{rot} i\mathfrak{F}; \qquad \mathfrak{E} = -\frac{i}{c}\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon}\operatorname{grad} F^*,$$

$$\varepsilon \mathfrak{E} = -\operatorname{rot} \mathfrak{G}; \qquad \mathfrak{H} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial t} - \frac{i}{\mu}\operatorname{grad} \gamma,$$

so gelten für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{G}$ die Maxwellschen Gleichungen, wenn

$$\left.\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{ic}\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial t} + \operatorname{grad} F + \operatorname{rot} \mathfrak{G} &= 0, \\ \frac{\mu}{ic}\frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial t} + \operatorname{grad} \gamma + \operatorname{rot} \mathfrak{F} &= 0, \\ \frac{\mu}{ic}\frac{\partial F}{\partial t} - \operatorname{div} \mathfrak{F} &= 0, \\ \frac{\varepsilon}{ic}\frac{\partial \gamma}{\partial t} - \operatorname{div} \mathfrak{G} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

ist.

Setzt man jetzt:

$$\varepsilon = 1 + \frac{mc^2}{E}; \qquad \mu = 1 - \frac{mc^2}{E}$$

und

$$\frac{\varepsilon}{ic}\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial t} = \frac{1}{ic}\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial t} + \frac{mc^2}{E}\left(-\frac{E}{K}\mathfrak{F}\right)$$

und analog für $\mathfrak{G}$, F, γ, so werden diese Gleichungen mit unserem System (1) formal gleichlautend.

Mir scheint diese Analogie bedeutungsvoll, weil sie es wahrscheinlich macht, daß man durch Hinzufügen von Gliedern mit σ, τ, $\mathfrak{S}$, $\mathfrak{T}$ auf der rechten Seite des Systems (3) zu einer rationellen Theorie der Rückwirkung der Materie auf das Feld, d. h. zu einer Theorie der Strahlung gelangen kann, die in ähnlicher Weise weiter reicht als die bisherigen Ansätze, wie die Diracsche Theorie über die skalare Wellenmechanik hinausführt.

---

* F lies: Digamma = griechisch π.

Über den Starkeffekt II. Ordnung bei der Balmerserie des Wasserstoffs.

Von **H. Rausch von Traubenberg** und **R. Gebauer** in Prag.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1929.)

Es wird der Starkeffekt II. Ordnung nach der Starkschen Methode bei Wasserstoffkanalstrahlen in Feldern bis 702 500 Volt/cm für die Feinkomponenten von $H\gamma$ quantitativ bestimmt. Dabei zeigt die Mittelkomponente völlige Übereinstimmung mit der Schrödingerschen Theorie, während die höheren Komponenten $\sigma 10$, $\sigma 13$, $\pi 15$ und $\pi 18$ erhebliche Abweichungen nach oben vom theoretischen Wert aufweisen. Die von Epstein nach der alten Theorie berechneten Werte stimmen mit den Beobachtungen nicht überein. Die Gründe für die Abweichungen bei den höheren Komponenten werden diskutiert.

Der Starkeffekt II. Ordnung ist schon mehrfach der Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen gewesen. Dieser Effekt, der bekanntlich in einer Rotverschiebung der Aufspaltungskomponenten besteht, wurde zuerst von Epstein* auf Grund der Bohrschen Theorie berechnet. Sommerfeld** hat dann die von Takamine und Kokubu nach der Lo Surdo-Methode beobachteten Rotverschiebungen als Starkeffekt II. Ordnung gedeutet und einen quantitativen Vergleich mit den Epsteinschen Berechnungen versucht.

Die Epsteinsche Formel lautet:

$$\Delta \nu = \frac{17}{16} \frac{h^5}{(2\pi)^6 e^6 m^3 c} \left(Z(n) - Z(m)\right) F^2,$$

ν bedeutet die Wellenzahl. Es ist:

$$\nu = \frac{1}{\lambda}; \quad \Delta \lambda = -\Delta \nu \lambda^2$$

und

$$Z(n) = (n_1 + n_2 + n_3)^6 \left\{1 - \frac{3}{17}\left(\frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2 + n_3}\right)^2 - \frac{9}{17}\left(\frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}\right)^2\right\},$$

wobei n_1, n_2, n_3 die den Übergängen entsprechenden Quantenzahlen bedeuten. Mißt man F in Volt/cm, so wird der Zahlenfaktor von $\Delta \nu$

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{17}{16} \frac{h^5}{(2\pi)^6 e^6 m^3 (300)^2} = 9{,}00 \cdot 10^{-15}$$

(Epstein gibt denselben mit $8{,}72 \cdot 10^{-15}$ an infolge der Benutzung älterer Konstantenwerte).

---

* P. Epstein, Ann. d. Phys. **51**, 184, 1916.

** A. Sommerfeld, ebenda **65**, 36, 1921.

Für die Mittelkomponente von $H\gamma$ berechnet sich hiernach, entsprechend dem Mittelwert der beiden möglichen Übergänge 113 — 002 und 221 — 002, bei einem Feld von z. B. 300000 Volt/cm die Rotverschiebung zu 2,21 Å, ein Wert, der, wie wir später sehen werden, mit unseren Beobachtungen nicht vereinbar ist.

Inzwischen ist der Starkeffekt II. Ordnung von Epstein*, Gregor Wentzel** und Ivar Waller*** auf Grund der Schrödingerschen Theorie neu berechnet worden****.

Die jetzt gewonnene Formel lautet:

$$\Delta\nu = \frac{h^5}{16\,(2\pi)^6\, m^3 e^6 c}\, n^4\,(17\,n^2 - 3\,n_e^2 - 9\,n_3^2 + 19)\,F^2$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + 1,$$

$n_e = n_2 - n_1$, wobei die letzte Quantenzahl um 1 zu vermindern ist, so daß für den Übergang der Mittelkomponente 113 — 002 jetzt 112 — 001 zu setzen ist.

Der Zahlenfaktor wird, falls wir wieder F in Volt/cm messen:

$$\frac{h^5}{16\,(2\pi)^6\, m^3 e^6 c} = 5{,}300\,.\,10^{-16}$$

und für $\Delta\lambda$ ergibt sich bei einem Felde von 300000 Volt/cm 2,38 Å, als Mittel der beiden möglichen Übergänge, während wir nach der alten Epsteinschen Formel nur 2,12 Å erhalten hatten. Eine genaue Messung des Starkeffekts II. Ordnung ermöglicht somit eine Entscheidung zwischen der Schrödingerschen Theorie und der alten Theorie. Diese Verschiedenheit der nach den beiden Theorien berechneten Werte tritt mit Steigerung der Feldstärke immer deutlicher hervor und wird infolgedessen der Messung immer leichter zugänglich.

Inzwischen wurden von den Japanischen Forschern die Beobachtungen fortgesetzt und besonders von Kiuti bis zu Feldern von 290000 Volt/cm und von Ishida und Hijama (1928) in Feldern bis 667000 Volt/cm nach der Lo Surdo-Methode beobachtet. So außerordentlich beachtenswert diese Versuche für die Beeinflussung des Lithium- und Heliumspektrums durch starke elektrische Felder sind, so sind sie doch nicht geeignet, beim Wasserstoff eine Entscheidung zwischen der

---

* P. Epsteln, Phys. Rev. **28**, 695—670, 1926.

** Gregor Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926.

*** I. Waller; ZS. f. Phys. **38**, 625, 1926.

**** Siehe auch A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer Ergänzungsband, Braunschweig 1929, S. 188ff.

neuen und der alten Quantentheorie zu liefern, da die Meßgenauigkeit zu gering ausfällt. Die Proportionalität zwischen Rotverschiebung und F^2 tritt bei Kiuti nur in sehr groben Zügen zutage, und auch bei Ishida und Hijama* ist die erreichte Genauigkeit nur gering, wie Fig. 2 b, S. 12 ihrer Abhandlung zeigt, wo z. B. $\Delta\nu$ für die Mittelkomponente in einem Feld von 400 kV denselben Wert aufweist, wie in einem Felde von 600 kV.

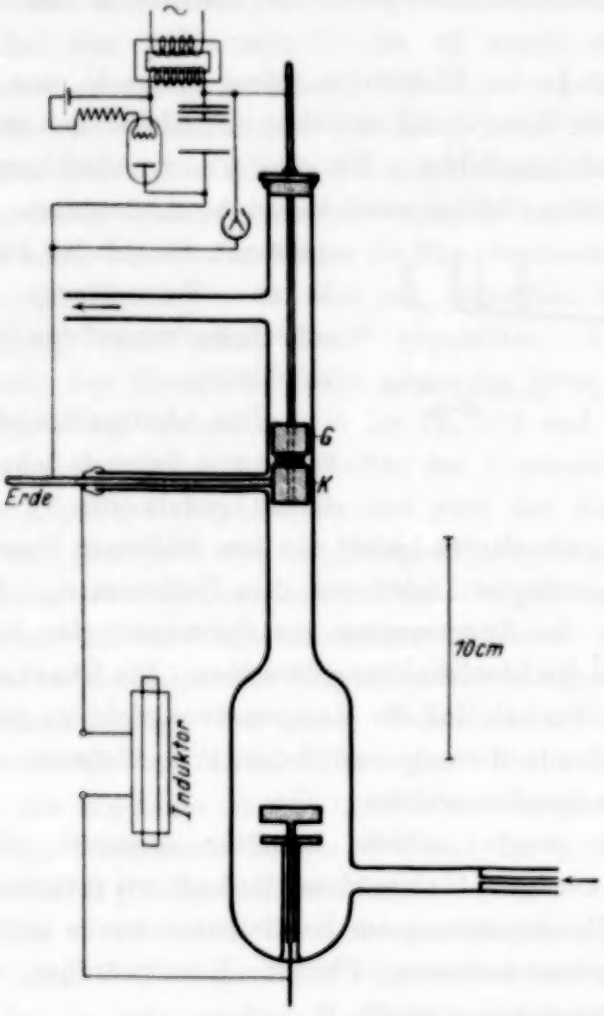


Fig. 1a.

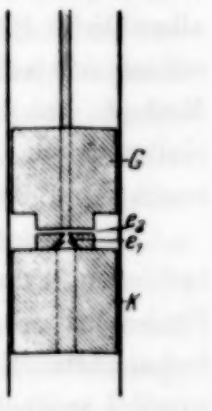


Fig. 1 b.

Wir haben bei unseren Versuchen nicht nach der Lo Surdo-Methode sondern nach der Starkschen Anordnung unter Benutzung eines Hilfsfeldes beobachtet** und mit einer Röhre Fig. 1 a und 1 b folgender Konstruktion gearbeitet.

* Y. Ishida und S. Hiyama, Scient. Papers. Institute phys. a. chem. Research Nr. 152, 1928.

** H. Rausch von Traubenberg, Die Naturwissensch. **16**, 655—656, 1928.

Die Kathode (Fig. 1 b) bestand aus einem Al-Zylinder von etwa 18 mm Durchmesser mit einer Bohrung von 2 bis 4 mm Durchmesser. Auf den Zylinder waren zwei Platten aufgeschraubt, die einen sehr genauen Schlitz von etwa $^1/_{10}$ mm Breite und 2 bis 4 mm Länge frei ließen. Durch diesen engen Schlitz traten die Kanalstrahlen in den Feldraum. Das Feld wurde durch Anlegen von hoher Gleichspannung (bis über 20000 Volt) zwischen der geerdeten Kathode K und der Gegenelektrode G erzeugt.

Der Abstand zwischen beiden Elektroden betrug einige $^1/_{10}$ mm (bei den höchsten Feldern). Der Kanalstrahl zwischen den Elektroden wurde auf den Spektrographenspalt abgebildet. Um eine scharfe Abbildung zu erreichen, waren im feldfreien Gebiet zwei kleine Aluminiumnasen angebracht, die sich bei künstlicher Beleuchtung als scharfe Marken auf den Spalt abbildeten.

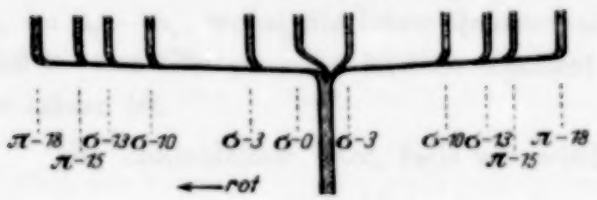


Fig. 2.

Das Aufspaltungsbild zeigte nun folgende schematische Gestalt (Fig. 2).

Der untere Teil ergab „unzerlegtes Licht“ aus dem feldfreien Raum e_1 (Fig. 1 b), der obere Teil „zerlegtes Licht“ aus dem Feldraum e_2. Das allmähliche Herauswachsen der Komponenten aus der unzerlegten Linie erleichterte außerordentlich die Identifizierung derselben. Die Starksche Methode hat den weiteren Vorteil, daß die Komponenten nicht so schief einlaufen wie bei der Lo Surdo-Methode und daher ihre Abstände und somit das Feld genauer bestimmbar werden.

Die Kanalstrahlröhre wurde mittels Induktor angeregt (Gasturbinenunterbrecher von Reiniger, Gebbert und Schall mit rotierender Funkenlichtsperre). Die Gleichspannung am Kondensator wurde mittels technischem Hochspannungstransformator, Philips' Kenotronröhre und parallel geschalteten Kondensatoren erzeugt.

Die Spannung (bis 13000 Volt) wurde gemessen und dauernd kontrolliert durch ein statisches Voltmeter von Hartmann und Braun und bei den höchsten Spannungen durch ein selbstgebautes statisches Voltmeter.

Als Spektralapparate kamen zur Verwendung zuerst ein im Institut gebauter 2 Prismen-Apparat (mittlere Dispersion bei $H\gamma$ 40,7 Å) mit Steinheiloptik und später ein großer 3 Prismen-Apparat (GH) von Steinheil unter Verwendung der Objektive kleiner Brennweite (mittlere Dis-

persion bei $H\gamma$ 34,14 Å). Die Abbildung auf den Spalt geschah mit größter Sorgfalt zuerst durch ein Trioplanobjektiv von Meyer und bei dem großen Apparat durch den zugehörigen Kondensor.

Die Messung der Rotverschiebung erfordert die genaueste Kenntnis der Dispersionskurve des Spektralapparates*. Die mittlere Dispersion genügt hierfür keineswegs, denn bei der Höhe der angelegten Felder erhält man Aufspaltungen bis zu einigen hundert Å.

Bei den Aufnahmen 39 bis 45 wurde die Dispersionskurve des Apparats gesondert bestimmt, indem das Spektrum eines Eisenfunkens und das einer Geisslerröhre auf der gleichen Platte aufgenommen wurde. Bei den Aufnahmen 53 bis 55 wurde das Eisenspektrum direkt in die Kanalstrahlaufnahme hineinphotographiert. Zu diesem Zwecke wurde durch einen besonderen Halter die Eisenfunkenstrecke an die Kanalstrahlröhre dicht herangebracht und mit demselben Kondensor auf den Spalt (allerdings nicht ganz scharf) abgebildet. Da sich auch bei dieser Methode der Eisenfunke nicht genau am Orte des Kanalstrahls befand, wurde bei den Aufnahmen 64 bis 71, 108 und 109 folgender Kunstgriff angewendet. Der eiserne Halter der Gegenelektrode wurde bis unten hindurchgeführt (Fig. 2b), so daß jetzt der Kanalstrahl auf Eisen aufprallte. Dadurch wurde genügend Fe-Dampf entwickelt, um die Fe-Linien schwach aber doch gut sichtbar gleichzeitig mit der Starkeffektaufnahme auf der Platte erscheinen zu lassen. Diese verschiedenen Verfahren zur Aufnahme der Dispersionskurve ergaben übrigens befriedigende Übereinstimmung. Da ferner mit einer rotierenden Gaede-Hg-Pumpe evakuiert und bei diesen Messungen nicht ausgefroren wurde, erschien auch die Hg-Linie = 4358,343 Å als Vergleichslinie auf der Platte. Die Dispersionskurve konnte also mit der größten Genauigkeit in der Nähe von $H\gamma$ aufgestellt werden.

Die verschobenen Komponenten wurden gegen eine Bezugslinie mit Hilfe eines Zeißkomparators ausgemessen und ihre genaue Wellenlänge aus der in sehr großem Maßstabe gezeichneten Dispersionskurve entnommen. Die Rotverschiebung ergab sich daraus als $\frac{b-c}{2}$, wenn b die Wellenlängendifferenz der verschobenen Linie gegen die unverschobene Linie gegen Rot und c die entsprechende Größe gegen Violett bedeutet. Auf unseren Aufnahmen erschien nämlich auch die unbeeinflußte Linie, offenbar entstanden durch Licht, welches von der Röhre sonst ausging

* Eine nicht genügend genaue Kenntnis der Dispersionskurve hatte bei Vorversuchen zu großen Fehlern geführt.

und in den Spektralapparat gelangte. In den Fällen, wo diese Linie zu schwach war, konnte gegen die unverschobene Linie im feldfreien Gebiet gemessen werden.

Bei kleinen Feldern waren die Komponenten sehr scharf, bei sehr hohen Feldern zeigten die höheren Komponenten eine gewisse Verbreiterung und auch schon eine ziemlich schiefe Lage. Es wurde der Komparatorfaden stets auf die Mitte der Linie eingestellt. Die Feldstärke wurde aus dem Starkeffekt I. Ordnung berechnet durch Ermittlung von $\frac{b+c}{2}$, und zwar wurde die Feldstärke zur Erzielung größerer Genauigkeit aus mehreren Komponenten entnommen. Die hierfür verwendeten Komponenten waren folgende:

bei $H\beta$: $\sigma 4$ und $\sigma 6$,
bei $H\gamma$: $\sigma 3$, $\sigma 10$ ($\sigma 13$, $\pi 15$ und $\pi 18$).

Die Bestimmung des Feldes aus dem linearen Starkeffekt scheint so lange erlaubt, als nicht ein Starkeffekt III. Ordnung in Frage kommt. In der Arbeit von Ishida und Hiyama* ist auf den Starkeffekt III. Ordnung näher eingegangen, der von S. Doi nach der Schrödingerschen Theorie neu berechnet worden ist. Nach seiner Berechnung wird der kubische Effekt durch folgenden Ausdruck dargestellt:

$$\Delta\nu = \frac{3 \cdot h^9 \cdot F^3}{2^{15}\pi^{15} m^5 e^{11} c(300)^2} l^7 (m-n)\{23 l^2 - (m-n)^2 + 11 s^2 - 22 s + 50\},$$

wobei $l = m + n + s$ ist; m, n, s entsprechen den Quantenzahlen n_1, n_2, n_3.

Für eine bestimmte Serienlinie und bestimmte Komponentennummer kann man die Änderung der Wellenzahl als Funktion 3. Grades in F darstellen:

$$\Delta\nu = \pm aF - bF^2 \pm cF^3.$$

Die Konstanten a, b, c sind nun für die einzelnen Serienlinien und deren Komponenten in der eben angeführten Arbeit berechnet worden. Das Feld ist in Millionen Volt/cm angegeben. Für die $\sigma 4$- und $\sigma 6$-Komponente von $H\beta$ ist $a = 257{,}56$, $b = 33{,}53$, $c = 1{,}155$. Die Vernachlässigung des kubischen Gliedes bedingt auch bei unserem höchsten Felde von 0,70 Millionen Volt/cm keine irgendwie bemerkbare Korrektur. Auch bei den höheren Komponenten von $H\gamma$, wo nach der Theorie das kubische

* l. c.

Glied sich stärker bemerkbar macht, beträgt sein Einfluß auf die Feldberechnung nur etwa 1 % bei Feldern von 0,57 Millionen Volt/cm.

Wir wären somit berechtigt, unser Feld aus allen Komponenten ohne Berücksichtigung des kubischen Gliedes zu berechnen. Da aber unsere Messungen zeigten, daß bei den höchsten Feldern die aus den $H\gamma$-Komponenten ermittelten Feldstärken etwas größere Werte* ergaben als die aus den $H\beta$-Komponenten ermittelten, wurde bei diesen Aufnahmen der Wert der Feldstärke lediglich aus den $H\beta$-Komponenten allein entnommen.

Was die Konstanz des Feldes anbetrifft, so ließ sich dieselbe während der ein- bis fünfstündigen Expositionszeit gut aufrechterhalten. Als ein Maß für die Konstanz des Feldes kann man die Breite der Aufspaltungskomponenten ansehen. Die höher aufgespaltenen Komponenten erscheinen naturgemäß bei einem nicht konstanten Feld verbreitert, wobei die Schwärzungsintensität an der betreffenden Stelle heruntergeht. Infolgedessen konnten die Komponenten $\sigma 13$, $\pi 15$, $\pi 18$ nicht bis zu den höchsten von uns erreichten Feldern ausgemessen werden. Hingegen ließ sich die $\sigma 10$-Komponente, welche, wie wir später sehen werden, schon erhebliche Abweichungen von der Schrödingerschen Theorie zeigt, noch gut ausmessen. Es sei bemerkt, daß die beobachtete Abweichung von dem Schrödingerschen Wert nicht auf eine falsche Erfassung des Schwärzungsschwerpunktes der Komponente zurückzuführen sein kann, denn die Abweichung ist so stark, daß wir bei der roten Aufspaltungslinie von $\sigma 10$ den inneren Rand, bei der violetten Komponente den äußeren Rand statt des Schwärzungsschwerpunkts hätten wählen müssen, um die Rotverschiebung dem Schrödingerschen Wert anzugleichen.

Die Untersuchung der Frage, ob sich der Aufspaltungszustand sofort dem Felde anpaßt oder eine gewisse Zeit hierzu braucht, sei einer späteren Mitteilung vorbehalten. Hier sei nur so viel bemerkt, daß aus manchen Aufnahmen hervorgeht, daß die bewegte Intensität sich offenbar später dem Feldzustand anpaßt als die ruhende und damit unsere früheren Versuche über die zeitliche Anpassung der Atome an geänderte Feldzustände bestätigt zu werden scheinen.

Resultate.

Die von uns gefundenen Rotverschiebungen sind in der nachstehenden Tabelle für die einzelnen Komponenten von $H\gamma$ zusammengefaßt. Die

* Beim höchsten Feld ein Unterschied von etwa 3 %.

Rotverschiebungen sind in Å, die Feldstärken in Volt/cm ausgedrückt. Hinsichtlich der Dispersionskurve sei auf das im Text vorher Gesagte hingewiesen.

Tabelle 1.

Rotverschiebung der Komponenten von $H\gamma$ in Å.

Nummer der Platte	$\sigma 0$	$\sigma 3$	$\sigma 10$	$\sigma 13$	$\pi 15$	$\pi 18$	F Volt/cm	F^2
39	0,74	0,82	1,05	0,95	1,03	1,13	174 000	$3{,}03 \cdot 10^{10}$
40	0,95	1,08	1,45	1,28	1,33	1,48	200 000	4,00
41	1,51	1,56	1,82	1,63	1,78	1,93	235 000	5,52
46	2,21	2,37	2,88	2,53	—	3,02	290 000	8,43
45	2,40	2,55	3,13	2,87	3,17	3,29	310 000	9,61
53	1,55	1,70	1,72	1,61	—	—	238 000	5,66
54	3,58	3,74	4,00	4,01	—	—	361 300	13,06
55	4,48	—	—	—	—	—	420 000	17,64
64	1,36	1,55	1,70	1,53	1,76	2,03	228 500	5,22
66	3,37	4,08	4,53	4,70	5,23	—	376 800	14,20
67	5,93	6,06	7,60	7,68	—	—	477 000	22,76
68	2,92	2,89	3,40	3,13	3,30	3,63	331 800	11,01
69	6,83	7,48	8,40	—	—	—	515 400	26,56
70	4,93	5,08	6,08	5,83	—	—	437 300	19,12
71	8,58	9,18	10,08	—	—	—	570 000	32,50
108	9,33	—	—	—	—	—	599 000	35,88
109	12,83	—	—	—	—	—	702 500	49,35

Die in der Tabelle angeführten Resultate sind in den Fig. 3 bis 8 graphisch dargestellt, und zwar ist dort die Rotverschiebung als Funktion von F^2 für die einzelnen Komponenten eingetragen. Die ausgezogene Gerade B ist durch die Beobachtungspunkte gelegt. (Die $\odot$ beziehen sich auf Beobachtungen mit dem 3 Prismen-Apparat, die $\times$ auf Beobachtungen mit dem 2 Prismen-Apparat.) Die mit S bezeichneten gestrichelten Linien entsprechen den Schrödingerschen Werten, die mit E bezeichneten den Epsteinschen. Wie man deutlich sieht, ist für alle Komponenten die Proportionalität zwischen Rotverschiebung und F^2 streng erfüllt. Alle gemessenen Werte liegen oberhalb der nach der alten Theorie berechneten Werte, mit der also das Experiment nicht verträglich ist. In denjenigen Fällen, bei denen die Komponenten aus zwei möglichen Übergängen stammen, wurde der Mittelwert aus beiden benutzt. In Fig. 3, die sich auf die Mittelkomponente $\sigma 0$ bezieht, sind die beiden Übergänge als Kurvenstücke 1 und 2 einzeln angedeutet. Wie wir sehen, deckt sich bei der Mittelkomponente der Schrödingersche Mittelwert genau mit den Beobachtungen. Während also bei der Mittelkomponente die beobachtete Gerade genau mit der nach Schrödinger zusammenfällt, weichen bei $\sigma 3$ die beobachteten Werte etwas nach oben

ab. Sehr deutlich wird diese Abweichung bei der Komponente $\sigma 10$, wo die Beobachtung einen um etwa 22% größeren Wert als die Theorie ergibt.

Eine entsprechende Abweichung zeigt sich bei den Komponenten $\sigma 10$, $\sigma 13$, $\pi 15$ und $\pi 18$. Bei der letzteren erreicht diese Abweichung

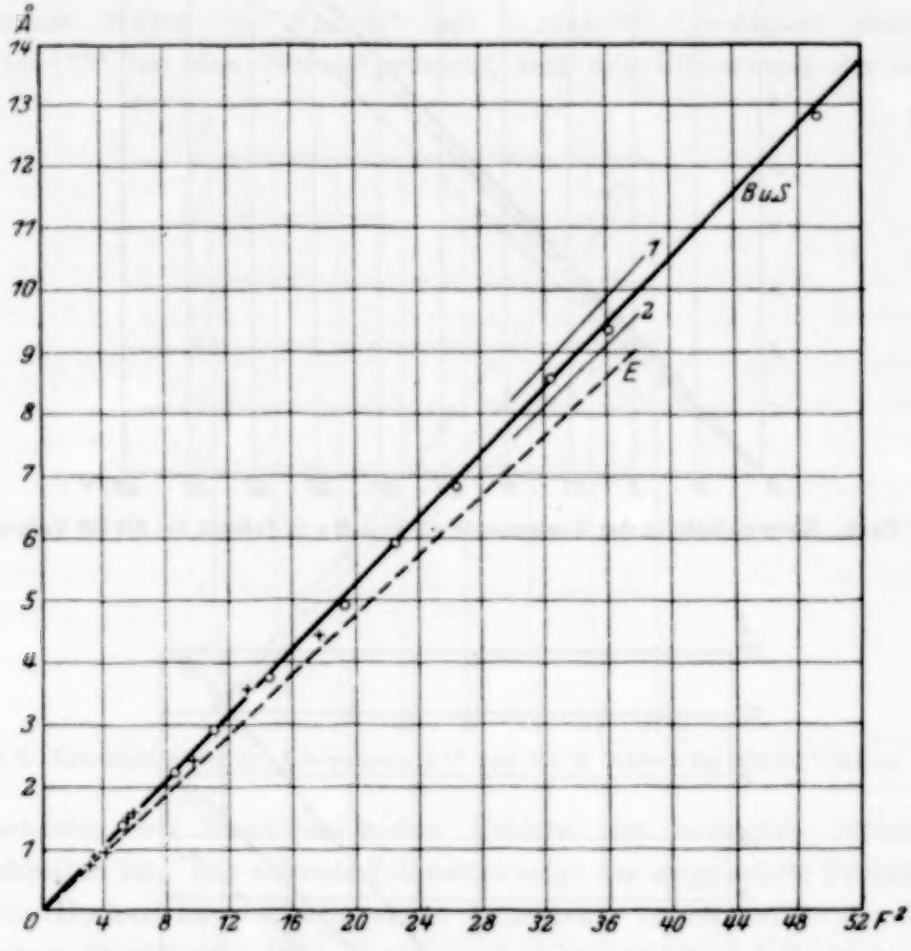


Fig. 3. Rotverschiebung der Mittelkomponente von $H\gamma$ in Feldern bis 702 500 Volt/cm. *B* bedeutet Beobachtung, *S* Schrödingerscher Wert.

etwa 50%. Obgleich die Beobachtungen dieser Komponenten weniger genau als bei $\sigma 0$, $\sigma 3$ und $\sigma 10$ durchgeführt werden konnten, halten wir auch diese Abweichungen für reell, da sämtliche Aufnahmen mit den verschiedenen Spektralapparaten und verschiedenen Dispersionskurven Abweichungen in genau demselben Sinne ergaben.

Wie bereits bei der Berechnung des Feldes hervorgehoben wurde, ist ein eventuell vorhandener kubischer Starkeffekt von geringem prozentualem Einfluß und kann zur Erklärung der gefundenen Abweichungen

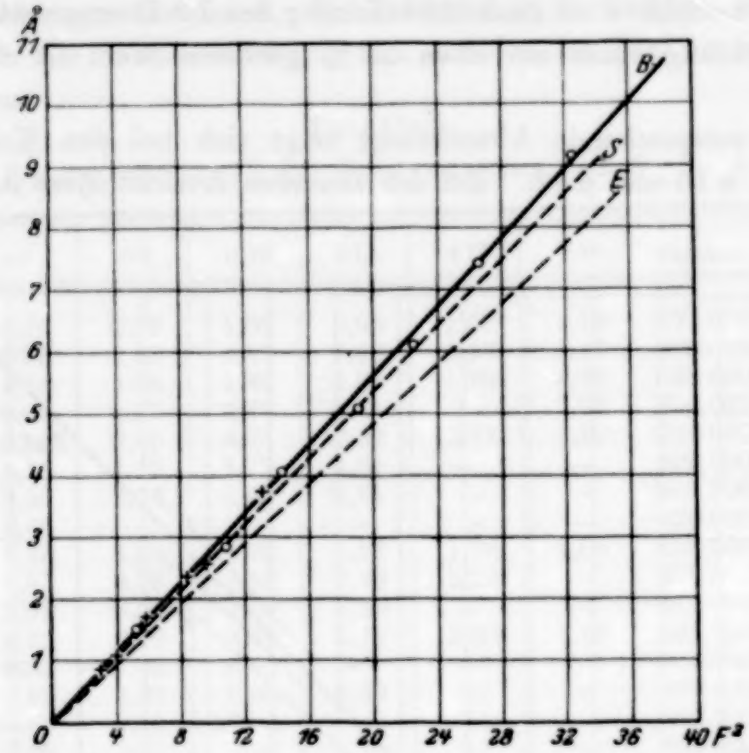


Fig. 4. Rotverschiebung der Komponente σ 3 von $H\gamma$ in Feldern bis 570 000 Volt/cm.

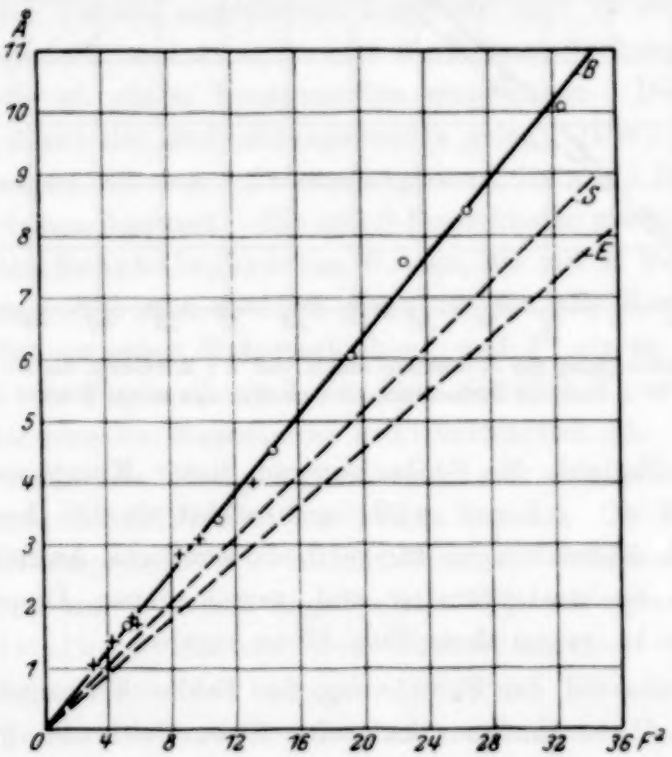


Fig. 5. Rotverschiebung der Komponente σ 10 von $H\gamma$ in Feldern bis 570 000 Volt/cm.

der höheren Aufspaltungskomponenten nicht herangezogen werden, zumal bei allen Komponenten der lineare Zusammenhang zwischen Rotverschiebung und Quadrat der Feldstärke streng gewahrt bleibt.

Hingegen zeigte sich bei unseren Aufnahmen, daß entsprechend dem beschleunigenden Felde, welches wir anwandten, die roten Komponenten eine größere Intensität besitzen als die violetten. Diese Dissymmetrie war schon früher von Stark* und Wilsar** konstatiert worden. R. Wierl*** hat den Beweis erbracht, daß das Überwiegen der roten

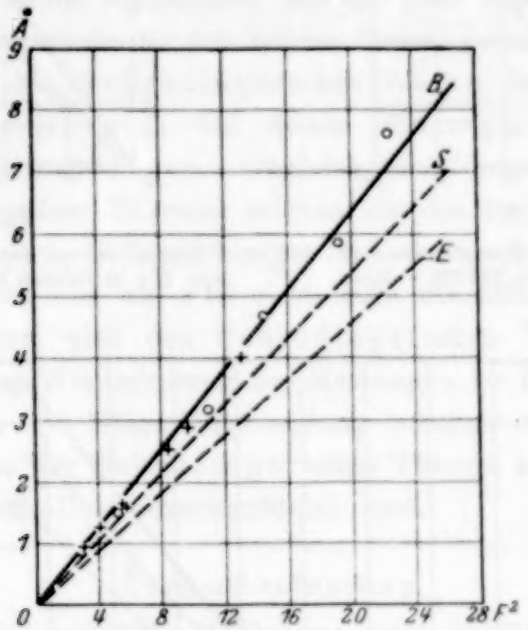


Fig. 6. Rotverschiebung der Komponente σ 13 von $H\gamma$ in Feldern bis 474 000 Volt/cm.

Komponenten bei beschleunigenden Feldern der bewegten Intensität zuzuschreiben ist. Die ruhende Intensität zeigt das umgekehrte Verhalten, und im Hochvakuum (abklingendes Leuchten) verschwindet die Dissymmetrie überhaupt. Wir konnten nun bei unseren Aufnahmen auf anderem Wege die Wierlschen Resultate direkt bestätigen, indem wir nach dem Verfahren von Rau ein dünnes Glasstäbchen dicht vor dem Kanalstrahl im Feldraume anbrachten. Wir erhielten auf diese Weise im Spektrogramm die bewegte Intensität als schräg liegende Aufspaltungslinien. Unsere Aufnahmen ergaben, daß die bewegte Intensität bei den roten Komponenten viel deutlicher hervortrat als bei den violetten, und diese Ungleichwertigkeit der Komponenten zeigte sich

* J. Stark, Berliner Ber., Nov. 1913.
** H. Wilsar, Göttinger Nachr. 1914.
*** R. Wierl, Ann. d. Phys. 82, 563, 1927.

bei hohem Gasdruck viel ausgeprägter als bei niedrigem Gasdruck. Für hohe Feldstärken traten allerdings die Intensitätsunterschiede nicht mehr

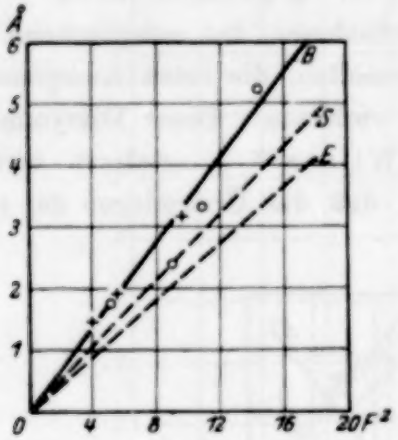


Fig. 7.

Rotverschiebung der Komponente π 15 von $H\gamma$ in Feldern bis 376 700 Volt/cm.

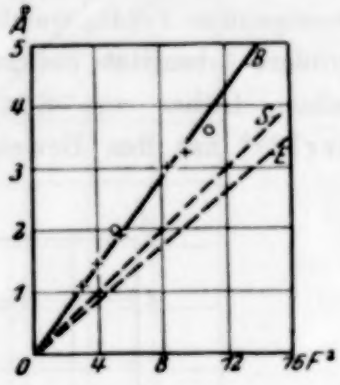


Fig. 8.

Rotverschiebung der Komponente π 18 von $H\gamma$ in Feldern bis 331 000 Volt/cm.

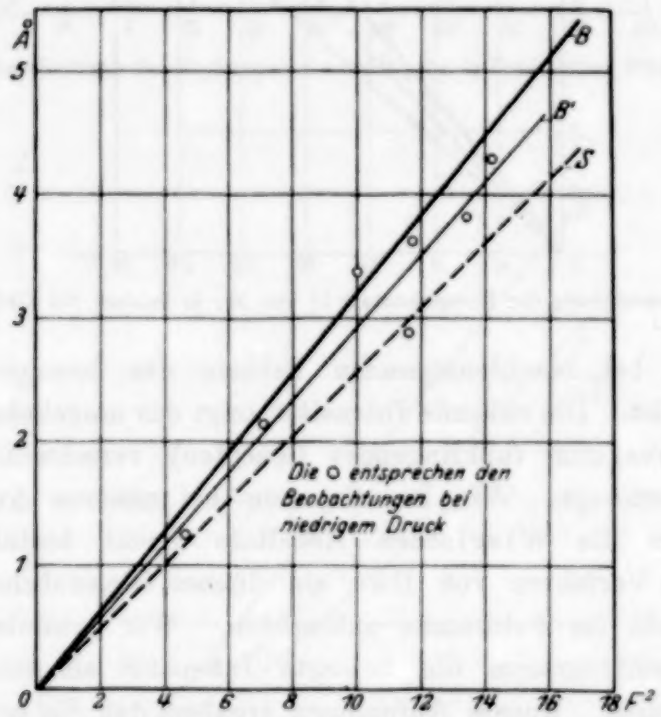


Fig. 9. Rotverschiebung der Komponente σ 10 von $H\gamma$ bei verschiedenen Drucken. B Beobachtung bei hohem Druck, B' Beobachtung bei niedrigem Druck, S Schrödingerwerte.

deutlich hervor (Doppleraufnahmen konnten einstweilen bei hohen Feldern nicht gemacht werden). Der Unterschied im Verhalten der roten und blauen Komponenten läßt sich auf die größere Störung zurückführen, welche die

die blauen Komponenten aussendenden Atome im Zusammenstoß mit dem Ruhgas erleiden. Dieser Befund legt den Gedanken nahe, daß sich das verschiedene Verhalten der roten und blauen Komponenten nicht nur in einer verschiedenen Intensität derselben, sondern auch in einer Anomalie der Rotverschiebung äußern könnte, indem die Einwirkung des Feldes eventuell für die beiden Komponentenarten vielleicht infolge der von uns gefundenen zeitlichen Anpassung nicht in gleicher Weise zum Ausdruck kommt. In der Tat ergaben erneute Messungen an der Komponente $\sigma 10$, die wir bei vermindertem Druck vornahmen, daß die jetzt erhaltenen Werte der Rotverschiebung unterhalb der bei hohem Druck gemessenen Werte und somit näher bei den Schrödingerschen Werten lagen. Die Mittelkomponente $\sigma 0$ ergab auch bei diesen Messungen eine gute Übereinstimmung mit Schrödinger. Obgleich die Messungen bei niedrigem Druck eine weit größere Streuung zeigten als die bei hohem Druck gewonnenen, glauben wir doch mit einiger Sicherheit schon jetzt festgestellt zu haben, daß, wie man an $\sigma 10$ sieht, auch die höheren Komponenten die Tendenz zeigen, sich den Schrödingerschen Werten zu nähern (siehe Fig. 9). Eine Wiederholung der Messungen im Hochvakuum würde allerdings erst die endgültige Entscheidung bringen, ob die beobachteten Abweichungen von der Schrödingerschen Theorie auf den Anregungs- und Störungsprozeß allein zurückzuführen sind.

Zusammenfassung.

Es wurde der Starkeffekt II. Ordnung nach der Starkschen Methode in Feldern bis zu 702 500 Volt/cm an der Balmerlinie $H\gamma$ untersucht. Die Kanalstrahlen traten durch einen engen Schlitz in der Kathode (feldfreier Raum) in ein elektrisches Feld, welches zwischen der Kathode und einer in geringer Entfernung angebrachten Gegenelektrode durch Anlegen hoher Spannungen (bis über 20 000 Volt) erzeugt wurde.

Die Messungen ergaben bei den Komponenten $\sigma 0$, $\sigma 3$, $\sigma 10$, $\sigma 13$, $\pi 15$ und $\pi 18$ strenge Proportionalität zwischen der Rotverschiebung und dem Quadrate der Feldstärke. Die erreichte Meßgenauigkeit ermöglichte zwischen den Epsteinschen Berechnungen nach der Bohrschen Theorie und der Schrödingerschen Theorie zu entscheiden. Während die alte Theorie sich in keinem Falle mit den Beobachtungen verträglich erwies, ergab die Mittelkomponente eine exakte Bestätigung der Schrödingerschen Theorie.

Die höheren Komponenten zeigten auch gegenüber der Schrödingerschen Theorie systematische Abweichungen nach oben. Erneute Messungen,

die bei vermindertem Druck angestellt wurden, lieferten jedoch Werte, welche die Tendenz zeigten, weniger stark von der Schrödingerschen Theorie abzuweichen, und legen somit die Vermutung nahe, daß die gefundenen Abweichungen wenigstens zum Teil auf die Störungen zurückzuführen sind, welchen die bewegten Atome im Ruhgas ausgesetzt sind.

Zum Schlusse möchten wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit unseren wärmsten Dank aussprechen.

Prag, Physik. Institut der Deutschen Universität, im Februar 1929.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.)

Analyse des Bandenspektrums des Heliums.

Von **W. Weizel** in Rostock.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1929.)

Die in einer früheren Arbeit gegebene Deutung der Elektronenterme des He_2-Moleküls wird durch Anwendung der Wellenmechanik auf die He_2-Molekel gestützt. Zwei Elektronen bilden bei allen Zuständen eine $(1s\sigma)^2$-Schale, das dritte Elektron ist ein $p\sigma$-Elektron, während das vierte (Leuchtelektron) eine dreifache Mannigfaltigkeit von Zuständen durchläuft. Das Vorzeichen der Korrektionsgröße ϱ in der Formel für die Rotationsterme

$$T(j) = B\left\{(\sqrt{j(j+1)-i^2}-\varrho)^2 - \frac{B^2}{\nu^2_{\text{osc}}}(\sqrt{j(j+1)-i^2}-\varrho)^4\right\}$$

hängt mit der Symmetrie bzw. Antisymmetrie der Elektronenterme in den Kernen zusammen. Im zweiten, experimentellen Teil wird eine Lichtquelle mit großer Intensität zur Erzeugung des He_2-Spektrums beschrieben. Eine Reihe neu analysierter Banden wird mitgeteilt. Diese erlauben die Schwingungsquanten einer Reihe von Elektronenzuständen zu berechnen. Die Schwingungsquanten konvergieren bei hoher Anregung gegen etwa 1620 cm^{-1}, dem Schwingungsquant des He_2^+-Ions. Zufügen von $s\sigma$-, $p\pi$- und $d\delta$-Elektronen zu diesem Ion erhöht die Festigkeit der Bindung, Zufügen von $d\pi$- und $d\sigma$-Elektronen lockert die Bindung. Eine Extrapolation der Dissoziationswärme von He_2 gibt 55000 cal/Mol als obere Schranken.

Durch eine Reihe von Arbeiten ist das Bandenspektrum des He_2-Moleküls heute wohl das am besten bekannte Bandenspektrum*. Wir kennen von ihm etwa 30 verschiedene Elektronenzustände. Die zahlreichen He_2-Terme sind wie die Terme kaum eines anderen Moleküls geeignet zur Prüfung und Illustration der Ergebnisse, zu denen die theoretische Forschung über Molekülzustände in den letzten Jahren gelangt ist. — Der erste Teil der vorliegenden Arbeit ist eine Anwendung der Wellenmechanik auf das He_2-Molekül. Es werden die theoretisch möglichen Terme entwickelt und gezeigt, daß die früher von mir angegebene Deutung der Terme bis auf eine kleine Abänderung mit der

* W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. **101**, 388, 1923; **103**, 315, 1923; R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 481, 1925; W. E. Curtis und R. G. Long, Proc. Roy. Soc. **108**, 513, 1925; W. Weizel und Chr. Füchtbauer, ZS. f. Phys. **44**, 431, 1927; W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. **118**, 157, 1928; G. H. Dieke, T. Takamine und T. Suga, ZS. f. Phys. **49**, 637, 1928; W. E. Curtis und W. Jevons, Proc. Roy. Soc. **120**, 110, 1928; W. E. Curtis und A. Harvey, ebenda **121**, 381, 1929; W. Weizel, ZS. f. Phys. **51**, 328, 1928; **52**, 175, 1928.

Wellenmechanik verträglich ist. — In einem zweiten, experimentellen Teil werden weitere Gesetzmäßigkeiten im Bau des He_2-Moleküls aufgesucht.

Wellenmechanik der He_2-Molekel.

Das He_2-Molekül mit seinen zwei Kernen und vier Elektronen stellt ein Sechskörperproblem dar, das nach Abtrennung der Schwerpunktsbewegung noch 15 Freiheitsgrade besitzt, denen etwa 15 kartesische Koordinaten entsprechen. Mathematisch ist die Lösung des Problems gleichbedeutend mit der Lösung der Schrödingerschen Gleichung

$$\sum \frac{\Delta \psi}{a} - 2(E - V)\psi = 0.$$

(Die a drücken sich durch die Massen der Partikel aus.) E ist die Energie des Systems, von der Translationsenergie abgesehen. Die Forderung, daß ψ eindeutig und stetig sein soll, sondert aus allen möglichen Werten von E eine diskrete Mannigfaltigkeit aus (Eigenwerte, Terme). Zu jedem Eigenwert gehört im nichtentarteten Falle eine bestimmte Funktion ψ als Eigenfunktion.

Das Problem ist mathematisch nicht allgemein lösbar und wird durch folgende vereinfachende Festsetzungen durch ein lösbares ersetzt:

1. Werden die beiden Kerne im Raume festgehalten (Zweizentrenproblem), so soll sich jedes Elektron so verhalten, als ob die anderen Elektronen nicht vorhanden wären und dafür die Kernladung entsprechend erniedrigt wäre.

2. Erlaubt man den Kernen Schwingungen auf ihrer Verbindungslinie, so soll durch diese die Elektronenbewegung nicht beeinflußt werden.

3. Läßt man die Rotation des ganzen Systems um eine raumfeste Achse zu, so soll durch diese weder Elektronenbewegung noch Schwingung gestört werden.

Die Festsetzungen 2. und 3. entsprechen dem bei Bandenspektren geübten Brauch, die Terme in Elektronenterm, Schwingungsquant und Rotationsterm zu zerlegen.

Das Ersatzproblem liefert Terme, die in ihrem Absolutwert natürlich mit den Molekeltermen nicht genau übereinstimmen. Sie sind aber brauchbare Näherungen, wenn die drei Festsetzungen einigermaßen der Wirklichkeit entsprechen. 1. ist bei leichten Elementen, also bei Helium, ziemlich gut erfüllt. 2. und 3. sind gut erfüllt, wenn die Elektronenenergie groß gegen die Schwingungsenergie und diese groß gegen die Rotationsenergie ist. Letztere Bedingungen sind bei He_2 nicht hin-

reichend erfüllt. Infolgedessen treten die Erscheinungen, die ich in einer früheren Arbeit als Entkopplung des Elektronenbahndrehimpulses von der Molekülachse beschrieben habe, stark auf.

Die Zahl (Mannigfaltigkeit) der Terme liefert das Ersatzproblem richtig.

Auch die Symmetrieverhältnisse, die ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal der Terme sind, können aus dem Ersatzproblem abgelesen werden.

Durch die drei Festsetzungen zerfällt die Wellengleichung in sechs Differentialgleichungen, von denen je vier die drei Koordinaten je eines Elektrons, eine nur den Abstand der Kerne (Schwingung) und eine nur die zwei Koordinaten der Rotation enthält. Die Energiekonstante E setzt sich aus den sechs Separationskonstanten der Differentialgleichung zusammen. Die Eigenwerte stellen sich demnach als eine 6fache Mannigfaltigkeit dar, die sich bei völliger Separation als eine 15fache erweist. Die Funktion Ψ ist das Produkt der sechs Eigenfunktionen der Einzelgleichungen:

$$\Psi = \psi_{el_1} \cdot \psi_{el_2} \cdot \psi_{el_3} \cdot \psi_{el_4} \cdot \psi_{osc} \cdot \psi_{rot}.$$

Diejenigen Werte der Koordinaten, für die Ψ verschwindet, sind die Knoten (-punkte, -linien, -flächen) der Eigenfunktion. Die Knoten von Ψ zerfallen in die Knoten der sechs ψ-Funktionen. Hängt ψ nur von einer Koordinate ab (wie bei der Oszillation), so ist die Zahl der Knoten (-punkte) die Quantenzahl des betreffenden Zustandes. Hängt ψ von mehreren Koordinaten ab, so definiert man Quantenzahlen, wenn die Differentialgleichung sich in irgendwelchen Koordinaten separieren läßt, durch die Zahl der Knoten dieser Koordinaten. Die Definition der Quantenzahlen ist also mit der Festsetzung „separierender" Annahmen verknüpft und infolgedessen weitgehend willkürlich.

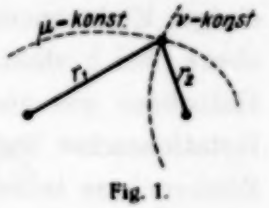


Fig. 1.

Das Zweizentrenproblem mit einem Elektron läßt sich in ebenen elliptischen Koordinaten μ und ν und dem Azimut um die Kernachse φ separieren:

$$\mu = \alpha(r_1 + r_2), \quad \nu = \alpha(r_1 - r_2), \quad \psi = \psi_\mu \cdot \psi_\nu \cdot \psi_\varphi \text{ (siehe Fig. 1).}$$

ψ_φ ist dabei $\cos i\varphi$ bzw. $\sin i\varphi$*. Die μ-Knoten sind Rotationsellipsoide' die ν-Knoten zweischalige Rotationshyperboloide (für $\nu = 0$ in die Mittelebene ausartend), die φ-Knoten Ebenen durch die Molekelachse.

* i wurde von Hund als Bezeichnung für die Zahl der φ-Knoten eingeführt. i ist also nicht $\sqrt{-1}$.

Beim Zusammenrücken der Kerne zum Atom werden aus den Ellipsoiden Kugel-, aus den Hyperboloiden Kegelflächen.

Die Differentialgleichung für die Rotation läßt sich in räumlichen Polarkoordinaten separieren. Man erhält als Knoten Ebenen und Kegelflächen durch den Schwerpunkt (Mittelpunkt).

Da das Problem hiermit in 15 Koordinaten vollständig separiert ist, stellt sich E in Abhängigkeit von 15 Separationskonstanten als 15fache Mannigfaltigkeit dar.

Elektronenterme.

Das im folgenden wichtige Zweizentrenproblem mit einem Elektron soll noch genauer beschrieben werden.

Dem Elektron wird zugeschrieben:

Eine Hauptquantenzahl n, die der um 1 vermehrten Summe aller Knoten entspricht.

Eine Nebenquantenzahl l gleich der Summe der ν- und φ-Knoten.

Eine Quantenzahl i gleich der Zahl der φ-Knoten. i entspricht klassisch der Quantenzahl des Drehimpulses um die Kernverbindungslinie.

Ist $l = 0, 1, 2 \ldots$, so wird das Elektron mit s, p, $d \ldots$, ist $i = 0, 1, 2 \ldots$, mit σ, π, δ bezeichnet. Die Fig. 2 zeigt die Knoten einiger Elektronenzustände. Bei a liegt die Molekülachse in der Zeichenebene, bei b steht sie auf ihr senkrecht. Die φ sind von der oberen Halbebene aus gezählt, in der beim Hinzutreten der Rotation auch die Rotationsachse liegen soll. Ein punktiertes Rechteck deutet an, daß die Zeichenebene selbst Knotenebene ist.

Sind mehrere Elektronen vorhanden, so müssen die Knotenflächen im mehrdimensionalen Raume dargestellt werden. Die Summation über sämtliche φ-Knoten ergibt die Quantenzahl des Gesamtelektronendrehimpulses i um die Achse für das ganze Molekül. Je nachdem dieses $i = 0, 1, 2 \ldots$ ist, wird der Term des Moleküls mit Σ, Π, Δ bezeichnet.

Symmetrieverhältnisse.

Da He_2 eine Molekel mit zwei gleichen Kernen ist, sind folgende Symmetrieeigenschaften zu unterscheiden:

1. Der reine Elektronenterm heißt ungerade, wenn bei festgehaltenen Kernen die Eigenfunktion bei Spiegelung am Mittelpunkt das Vorzeichen wechselt, anderenfalls gerade. Ein Term ist demnach gerade,

wenn durch den Mittelpunkt eine gerade Zahl von Knotenflächen geht, das ist, wenn l (bei mehreren Elektronen Σl) gerade ist.

2. Der reine Elektronenterm heißt in den Kernen antisymmetrisch, wenn bei Spiegelung nur der Kerne im Mittelpunkt die Eigenfunktion, das Vorzeichen wechselt, anderenfalls symmetrisch. Auf diese Symmetrieeigenschaft haben die μ-Knoten und eine gerade Anzahl ν-Knoten keinen Einfluß. Eine ungerade Anzahl von ν-Knoten kehrt bei Spiegelung das Zeichen der Eigenfunktion um. Außerdem wird der Drehsinn (Vorzeichen)

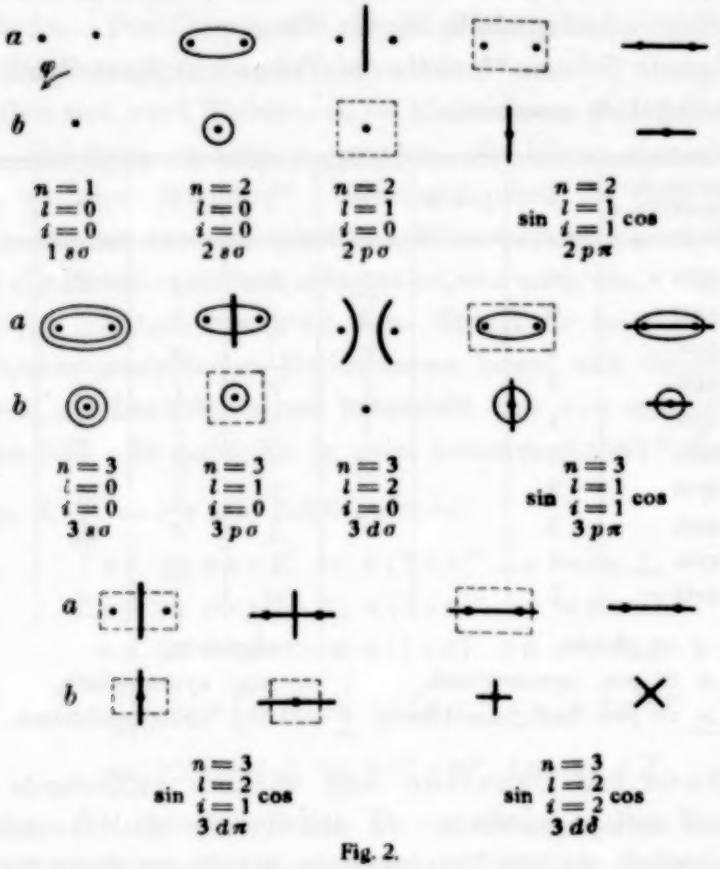

a
φ
b
n = 1 l = 0 i = 0 1 sσ
n = 2 l = 0 i = 0 2 sσ
n = 2 l = 1 i = 0 2 pσ
sin n = 2 l = 1 i = 1 cos 2 pπ
a
b
n = 3 l = 0 i = 0 3 sσ
n = 3 l = 1 i = 0 3 pσ
n = 3 l = 2 i = 0 3 dσ
sin n = 3 l = 1 i = 1 cos 3 pπ
a
b
sin n = 3 l = 2 i = 1 cos 3 dπ
n = 3 l = 2 i = 2 cos 3 dδ

Fig. 2.

von φ umgekehrt, wodurch $\sin i\varphi$ in $-\sin i\varphi$ übergeht, während $\cos i\varphi$ sich nicht ändert. Bei gerader Zahl von ν-Knoten gibt der $\sin i\varphi$, bei ungerader Anzahl der ν-Knoten der $\cos i\varphi$ den antisymmetrischen Term. Jeder Π- oder Δ-Term spaltet also in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Term auf, sobald eine Senkrechte zur Molekelachse ausgezeichnet wird.

3. Durch die Rotation treten weitere Knoten auf. Die Quantenzahl j ist definiert als Summe der φ-Knoten und der reinen Rotationsknoten (m-Knoten). Die reine Rotation ist in den Kernen symmetrisch,

wenn die Zahl der reinen Rotationsknoten $j - i$ gerade, antisymmetrisch, wenn $j - i$ ungerade ist.

Der Gesamtterm ist symmetrisch, wenn der Elektronenterm symmetrisch bzw. antisymmetrisch und $j - i$ gerade bzw. ungerade ist.

4. Der Gesamtterm heißt nach Wigner und Witmer* negativ, wenn bei festgehaltenen Kernen die Eigenfunktion bei Spiegelung am Mittelpunkt ihr Vorzeichen wechselt, anderenfalls positiv.

Ersteres ist der Fall, wenn der Elektronenterm antisymmetrisch und gerade und $j - i$ eine gerade Zahl ist, oder zwei dieser drei Voraussetzungen fehlen. Anderenfalls ist der Term positiv.

Das folgende Schema** stellt die Terme mit ihren Symmetrieeigenschaften übersichtlich zusammen.

	Symmetrie der Elektronenterme	i	$j \to 0$	1	2	3	4	5	6
Σ_g	sym	0	×	$\underline{\vert}$	×	$\underline{\vert}$	×	$\underline{\vert}$	×
Σ_u	anti	0	$\underline{\times}$	$\vert$	$\underline{\times}$	$\vert$	$\underline{\times}$	$\vert$	$\underline{\times}$
Π_g	sym	1		×	$\underline{\vert}$	×	$\underline{\vert}$	×	$\underline{\vert}$
Π_g	anti	1		$\underline{\vert}$	×	$\underline{\vert}$	×	$\underline{\vert}$	×
Π_u	sym	1		$\vert$	$\underline{\times}$	$\vert$	$\underline{\times}$	$\vert$	$\underline{\times}$
Π_u	anti	1		$\underline{\times}$	$\vert$	$\underline{\times}$	$\vert$	$\underline{\times}$	$\vert$
Δ_g	sym	2			×	$\underline{\vert}$	×	$\underline{\vert}$	×
Δ_g	anti	2			$\underline{\vert}$	×	$\underline{\vert}$	×	$\underline{\vert}$
Δ_u	sym	2			$\vert$	$\underline{\times}$	$\vert$	$\underline{\times}$	$\vert$
Δ_u	anti	2			$\underline{\times}$	$\vert$	$\underline{\times}$	$\vert$	$\underline{\times}$

g = gerade, u = ungerade,
× = pos. symmetrisch, | = neg. symmetrisch,
$\underline{\times}$ = pos. antisymmetrisch, $\underline{\vert}$ = neg. antisymmetrisch.

Nach Hund und Dennison sind wirklich auftretende Terme in allen Protonen antisymmetrisch. In den Kernen sind die existierenden Terme symmetrisch, da die Vertauschung der Kerne einer Vertauschung von je vier Protonen gleichkommt. Es existieren also die geraden positiven und die ungeraden negativen Terme.

Die Auswahlregeln lauten:

1. Es kombinieren die geraden positiven nur mit den ungeraden negativen Termen.

---

* E. Wigner und E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928.

** Bis auf die Unterscheidung der symmetrischen und antisymmetrischen reinen Elektronenterme stimmt es mit dem Schema von Wigner und Witmer überein. Σ^v-Terme sind, da sie bei He_2 nicht beobachtet sind, hier nicht berücksichtigt.

2. $\Delta j = 0, \pm 1$.

Ganz unberücksichtigt ist bisher der Elektronenspin geblieben, da er für das Bandenspektrum des Heliums nur untergeordnete Bedeutung hat. Wegen des Spins ist es möglich, stets zwei Elektronen den gleichen Zustand zuzuschreiben, da diese sich dann noch im Spin entgegengesetzt verhalten können.

Einordnung der empirischen Heliumterme.

Die Mannigfaltigkeit der empirischen Heliumterme ist bei weitem keine 15fache. Die Terme des Ersatzproblems müssen deshalb durch bestimmte Festsetzungen beschränkt werden.

Es sollen sich zwei Elektronen im knotenlosen (tiefsten) $1s\sigma$-Zustand befinden*. Ihr Spin ist entgegengesetzt. Sie bilden eine abgeschlossene $s\sigma^2$-Schale im Sinne Hunds**. Hierdurch wird die Zahl der Freiheitsgrade um sechs auf neun vermindert. Eine weitere Einschränkung rührt daher, daß die Rotation einfach entartet ist, wodurch ein weiterer Freiheitsgrad wegfällt. Aufgehoben wird diese Entartung beim Zeemaneffekt.

Die bisher analysierten Heliumterme lassen sich deuten, wenn man ein Elektron als Leuchtelektron behandelt und alle möglichen Zustände durchlaufen läßt. So habe ich in einer früheren Arbeit* die empirischen Terme s, p, d, $\left.\begin{matrix}x\\y\end{matrix}\right\}$ und z wie folgt gedeutet:

$$
\begin{aligned}
ns &\equiv nss\,\Sigma \equiv n(1s\sigma)^2.s\sigma \quad ns\sigma\,\Sigma,\\
np &\equiv nsp\,\Pi \equiv n(1s\sigma)^2.s\sigma \quad np\pi\,\Pi,\\
nd &\equiv nsd\,\Delta \equiv n(1s\sigma)^2.s\sigma \quad nd\delta\,\Delta,\\
n\left.\begin{matrix}x\\y\end{matrix}\right\} &\equiv nsd\,\Pi \equiv n(1s\sigma)^2.s\sigma \quad nd\pi\,\Pi,\\
nz &\equiv nsd\,\Sigma \equiv n(1s\sigma)^2.s\sigma \quad nd\sigma\,\Sigma.
\end{aligned}
$$

Links stehen die konventionellen Termsymbole, in der Mitte die früher von mir angewendeten abgekürzten und rechts die vollständigen Symbole. Das dritte Elektron ist nicht mit einer Hauptquantenzahl versehen, da diese noch nicht gesichert ist.

Während die Angaben für die beiden ersten und das Leuchtelektron richtig erscheinen, führt die Annahme des dritten Elektrons als $s\sigma$-Elektron auf einen Widerspruch. Es müßten die Terme s, d, $\frac{x}{y}$ und z gerade Terme, p ungerade Terme sein. s ist aber sicher ein ungerader Term,

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **51**, 328, 1928; **52**, 175, 1928.
** F. Hund, ebenda **51**, 759, 764 ff., 1928.

da $j = 1, 3, 5 \ldots$ ist (siehe Schema). Da das dritte Elektron ein σ-Elektron sein muß, kann es nur ein $p\sigma$-Elektron sein*. Diese Abänderung vertauscht alle geraden Terme in ungerade, und umgekehrt.

Man erhält folgende Gegenüberstellung der empirischen mit den theoretischen Termen:

$n s_b \equiv n(1s\sigma)^2 . p\sigma\, n s\sigma\, \Sigma_{u,\,\text{anti}}$	$j = 1, 3, 5$	negative**	Terme	
$n p_a \equiv n(1s\sigma)^2 . p\sigma\, n p\pi\, \Pi_{g,\,\text{sym}}$	$j = 1, 3, 5$	positive	„	$\varrho < 0$
$n p_b \equiv n(1s\sigma)^2 . p\sigma\, n p\pi\, \Pi_{g,\,\text{anti}}$	$j = 2, 4, 6$	„	„	$\varrho > 0$
$n x_a \equiv n(1s\sigma)^2 . p\sigma\, n d\pi\, \Pi_{u,\,\text{anti}}$	$j = 2, 4, 6$	negative	„	$\varrho > 0$
$n y_b \equiv n(1s\sigma)^2 . p\sigma\, n d\pi\, \Pi_{u,\,\text{sym}}$	$j = 1, 3, 5$	„	„	$\varrho < 0$
$n d_a \equiv n(1s\sigma)^2 . p\sigma\, n d\delta\, \Delta_{u,\,\text{sym}}$	$j = 2, 4, 6$	„	„	$\varrho < 0$
$n d_b \equiv n(1s\sigma)^2 . p\sigma\, n d\delta\, \Delta_{u,\,\text{anti}}$	$j = 3, 5, 7$	„	„	
$n z_b \equiv n(1s\sigma)^2 . p\sigma\, n d\sigma\, \Sigma_{u,\,\text{anti}}$	$j = 1, 3, 5$	„	„	$\varrho > 0$.

Die z-Terme waren von Dieke, Takamine und Suga mit $j = 2, 4, 6 \ldots$ numeriert worden. Diese Numerierung hatte ich bisher übernommen. Da die $z \rightarrow p$-Banden nur zwei Zweige aufweisen, ist eine Entscheidung, ob diese Q- und P-Zweig oder R- und Q-Zweig, d. h. ob $j = 2, 4, 6$ bzw. $j = 1, 3, 5$, nicht möglich. Aus theoretischen Gründen muß man die z-Terme mit $j = 1, 3, 5$ numerieren. Curtis und Harvey glauben dies auch aus der Existenz eines dritten Zweiges bei der Bande $3\,{}^3z \rightarrow 2\,{}^3p$ schließen zu können.

Der Unterscheidung von a- und b-Rotationsniveaus entspricht keine Symmetrieeigenschaft, sondern die a- und b-Niveaus werden einfach so definiert, daß im P- und R-Zweig gleiche, im Q-Zweig ungleiche Niveaus kombinieren. Statt dessen gilt die angeführte Auswahlregel, daß positive mit negativen Niveaus kombinieren, und umgekehrt. Im folgenden entfällt die Unterscheidung von a- und b-Niveaus.

Dagegen entspricht die Unterscheidung von positiven und negativen Werten von ϱ (in der letzten Spalte) offenbar einer Symmetrieeigenschaft. (ϱ ist klassisch definiert als mittlere Komponente des Elektronendrehimpulses l nach der Rotation.) ϱ stellt nicht nur eine meßbare Korrektion der Rotationsformel wegen der in Wahrheit nicht vorhandenen Unabhängigkeit von Elektronenbewegung und Rotation dar, sondern sein Vorzeichen ist der Ausdruck der Symmetrie ($\varrho < 0$) bzw. Antisymmetrie ($\varrho > 0$) der Elektronenterme in den Kernen. Zieht man nur den

* Vielleicht $2p\sigma$. Die Unsicherheit der Hauptquantenzahl wird durch einen Punkt dargestellt.

** Im Sinne Wigners.

Elektronenterm des wesentlichen (Leucht-) Elektrons in Betracht, so ist für symmetrische Terme $\varrho > 0$, für antisymmetrische $\varrho < 0$*.

Entkopplungserscheinungen.

Das Ersatzproblem liefert für die Terme die bekannte Formel $T = T_{el} + T_{osc} + T_{Rot}$. Für T_{Rot} erhält man den Ausdruck $Bj\,(j+1)$. Ist ein Elektronendrehbahnimpuls i um die Kernverbindung vorhanden, so lautet die Formel

$$T_{Rot} = Bj(j+1) - Bi^2.$$

Bei Helium ist die Bedingung, daß die Elektronenenergie groß gegen die der Schwingung und diese groß gegen die Energie der Rotation ist, nicht hinreichend erfüllt, während bei den sonstigen Bandenspektren wenigstens die erstere Bedingung** gut erfüllt ist. Die Rotationsenergie erreicht Werte bis zu 3000 cm^{-1}, die Schwingungsquanten haben eine Größe von etwa 1600 bis 1700 cm^{-1}, die Energie der Elektronenbewegung liegt zwischen 1000 und 34000 cm^{-1}. Die Energieunterschiede zwischen den einzelnen Elektronenniveaus sind jedoch viel geringer, so sind die Werte der Terme $3\,{}^3d^0 \equiv 3(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 3d\delta\, {}^3\Delta^0$, $3_y^{x^0} \equiv 3(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 3d\pi\, {}^3\Pi^0$ und $3z^0 \equiv 3(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 3d\sigma\, {}^3\Sigma^0$ bezüglich 12080,6 cm^{-1}, 12530 cm^{-1}

---

* Kürzlich haben Curtis und Harvey (Proc. Roy. Soc. **121**, 381, 1928) ebenfalls versucht, die Terme des He_2 als Terme eines Leuchtelektrons zu deuten. In der Bezeichnung der vorliegenden Arbeit ist nach ihnen

$$s \equiv s\sigma\Sigma,\quad p \equiv p\pi\Pi,\quad d \equiv d\delta\Delta,\quad x \equiv p\sigma\Sigma,\quad z \equiv d\sigma\Sigma.$$

Die s-, p-, d- und z-Terme sind (ohne Berücksichtigung der drei übrigen Elektronen) wie von mir gedeutet, y ist gar nicht und x als $p\sigma\Sigma$ gedeutet. Gegen die Einordnung von Curtis und Harvey scheinen mir folgende Gründe zu sprechen:

1. $p\sigma\Sigma$ und $p\pi\Pi$ sind entweder beide gerade oder beide ungerade, sollten also nicht miteinander kombinieren. Es ist aber eben die Kombination dieser beiden Terme, nämlich $x \rightarrow p$ aufgefunden.

2. $z \equiv d\sigma\Sigma$ liegt energetisch tiefer als $d \equiv d\delta\Delta$. Es wäre zu erwarten, daß auch $x \equiv p\sigma\Sigma$ tiefer als $p \equiv p\pi\Pi$ liegt. Das Gegenteil ist der Fall.

3. Zwischen $d\sigma\Sigma$ und $d\delta\Delta$ muß noch das Niveau $d\pi\Pi$ liegen. Dieses muß zwei Rotationstermfolgen besitzen. Zwischen z und d liegen empirisch noch x und y. Deutet man x wie Curtis und Harvey, so erscheint es schwierig, für $d\pi\Pi$ außer y noch eine zweite Rotationstermfolge aufzufinden, da in der Nähe der Stelle $2p - 3y$ außer der Bande $2p - 3x$ keine weitere starke Bande mehr liegt.

4. Die $3x$- und $3y$-Rotationsterme gehen vom gleichen Elektronenterm aus. Auch die Schwingungsquanten von $3x$ und $3y$ sind die gleichen, wie im folgenden gezeigt werden wird.

** Wenn man vom Spin absieht.

und 12 747 cm^{-1}*. Die Folge davon ist, daß in den Ausdruck für T_{Rot} Korrektionsgrößen eingeführt werden müssen.

Für die Wechselwirkung von Schwingung und Rotation ist von Kratzer das Korrektionsglied $\frac{B^3}{\nu_{osc}^2} m^4$ angegeben worden**. Für die Rückwirkung (Entkopplung) der Rotation auf die Elektronenbewegung habe ich*** eine Funktion von j, $\varrho(j)$, die klassisch die mittlere Komponente von l nach der Rotation darstellt, verwendet. Die Formel lautet dann

$$T_{Rot} = B\left\{(\sqrt{j(j+1)-i^2}-\varrho)^2 - \frac{B^2}{\nu_{osc}^2}(\sqrt{j(j+1)-i^2}-\varrho)^4\right\}.$$

Setzt man im Falle schwacher Entkopplung $\varrho = \pm\alpha\sqrt{j(j+1)-i^2}$, d. h. die Entkopplung proportional der Rotation, und wählt das positive Zeichen, wenn der Elektronenterm des Leuchtelektrons symmetrisch ist, das negative, wenn er antisymmetrisch ist, so erhält man

$$T_{Rot} = B(1\pm\alpha)^2\left\{j(j+1)-i^2 - \frac{B^2}{\nu_{osc}^2}(1\pm\alpha)^2[j(j+1)-i^2]^2\right\}.$$

Setzt man $B(1\pm\alpha)^2$ gleich B' bzw. B'', so findet man für Σ-Terme die gewöhnliche Rotationsformel

$$T_{\Sigma\,Rot} = B'\left\{j(j+1) - \frac{B'^2}{\nu_{osc}^2(1\pm\alpha)^2} j^2(j+1)^2\right\}.$$

Der Faktor $\frac{1}{(1\pm\alpha)^2}$ ist im Korrektionsglied nicht merklich. Für Π- und Δ-Terme erhält man jedoch zwei Rotationstermfolgen mit etwas verschiedenem Werte von B' und B''. Letzteres Verhalten zeigen genau alle p-Terme des Heliums.

Im Falle starker Entkopplung läßt sich ϱ nicht mehr in einfacher Weise durch j darstellen. Immerhin läßt sich noch der Termverlauf qualitativ durch die allgemeinere Formel darstellen, wenn die plausible Annahme gemacht wird, daß $\frac{d\varrho}{dj}$ mit steigendem j monoton zu Null absinkt. Die x-, y-, z- und die höheren d-Terme zeigen dieses Verhalten.

---

* Da j jetzt mit 1, 3, 5 numeriert ist, muß der frühere Wert 12 713 korrigiert werden.

** A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.

*** W. Weizel, ZS. f. Phys. **52**, 175, 1928.

Experimenteller Teil.

Obwohl, wie bisher ausgeführt wurde, die Systematik der empirischen Heliumterme fast vollständig durchgeführt werden konnte*, kann die Untersuchung des Heliumbandenspektrums noch keineswegs als abgeschlossen gelten. Im folgenden wird eine Reihe von Schwingungsquanten gemessen, deren Kenntnis bisher noch sehr unvollständig war. Aus den Schwingungsquanten sind Rückschlüsse auf die Dissoziationswärme und auf die Stärke der Bindungskraft der He-Atome aneinander in den verschiedenen Elektronenzuständen möglich.

Versuchsanordnung.

Die Aufnahme des Heliumbandenspektrums bietet zwar keine prinzipiellen Schwierigkeiten, stellt aber eine mühsame und zeitraubende Arbeit dar. Die Gründe dafür sind folgende:

1. Das Spektrum erstreckt sich über einen großen Spektralbereich von etwa 7000 bis 2900 Å.

2. Es ist eine große Dispersion (etwa 2 Å/mm) erforderlich, da das Spektrum stellenweise sehr linienreich ist, wodurch man eine Plattenlänge von 2 bis 3 m erhält. Zur Aufnahme sind etwa 20 Einzelaufnahmen nötig.

3. Es ist so gut wie unmöglich, das Spektrum völlig frei von Fremdlinien zu erhalten. Die Wasserstofflinien und eine Triplettserie des Sauerstoffs erhalten sich auch bei sorgfältiger Reinigung hartnäckig im Spektrum**. Fremdlinien stimmen keineswegs mit den stärksten Linien der üblichen Verunreinigungen überein, da im Helium die Linien der Fremdgase mit völlig veränderten Intensitäten auftreten, ja sogar sonst nicht bekannte Linien auftreten. Um eine Kontrolle zu haben, welche Linien dem Helium angehören, müssen je zwei Aufnahmen bei verschiedenem Reinheitsgrad gemacht werden. Linien, die bei besserer Reinigung zurücktreten, sind Fremdlinien. Hierdurch verdoppelt sich die Zahl der nötigen Einzelaufnahmen.

4. Es sind große Belichtungszeiten erforderlich, da auch schwache und schwächste Linien für die Ordnung des Spektrums wesentlich sind.

Durch folgende Maßnahmen wurde das Aufnahmeverfahren wesentlich abgekürzt:

---

* Nicht eingeordnet ist nur die Bande bei 414 mμ und die von Merton und Pilley entdeckte Bande bei 540 mμ.

** Spuren Sauerstoff rühren vom Kupferoxyd her, das zur Entfernung des Wasserstoffs dient.

1. Es fand ein Autokollimationsspektrograph von 240 cm Brennweite und einer Öffnung von etwa $^1/_{25}$ Verwendung, in welchen sowohl ein Michelsonplangitter mit Glaslinse als auch $1^1/_2$ Quarzprismen mit Quarzlinse eingebracht werden konnten. Alle beweglichen Teile waren mit Ablesevorrichtungen ausgestattet, die das genaue Reproduzieren jeder Einstellung ermöglichten. Neueinstellungen auf andere Spektralgebiete bei den Einzelaufnahmen waren dadurch ohne weiteres Justieren möglich. Der Apparat wurde von Priv.-Doz. Dr. Waibel konstruiert und ist Eigentum der Helmholtzgesellschaft, denen auch an dieser Stelle gedankt sei.

2. Es gelang ein Geisslerrohr zu konstruieren, welches bei praktisch unbegrenzter Lebensdauer eine ungewöhnliche Lichtstärke zeigte. Die vorteilhafteste Anordnung war die folgende: In ein etwa 30 mm weites und 60 cm langes Supraxglasrohr wurden zylindrische Elektrolytkupfer- oder Nickelblechelektroden *E* eingebaut, die durch einen Glasmantel *G*

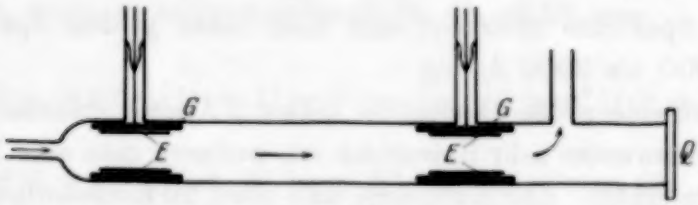


Fig. 3.

geschützt waren. Letzteres ist für die Lebensdauer des Rohres von größter Bedeutung. Der Glasmantel isoliert einerseits das äußere Rohr thermisch von den Elektroden und hält andererseits dessen Bestäubung hintan. Selbst wenn eine solche erfolgt ist, isoliert der Glasmantel weitgehend die verstaubte Schicht auf dem äußeren Rohr von den Elektroden und verhindert so die Ausbildung sekundärer Elektroden.

Die Stromzuführung geschah durch Molybdändrähte. Wesentlich ist die geradlinige Entladungsbahn, da Knicke in der Entladung den Energieumsatz drosseln und lokale Überhitzung verursachen. Fig. 3 zeigt das Rohr im Längsschnitt.

Das Helium wurde dauernd durch die Röhre gepumpt. Die Beobachtung erfolgte in Längsdurchsicht durch eine aufgekittete Quarzscheibe *Q*.

Betrieben wurde die Röhre mit Wechselstrom von etwa 500 Perioden mit Resonanzinduktor, 5000 cm Kapazität und einigen 1000 Volt Löschfunken als Vorfunkenstrecke. Der Energieumsatz im Rohr selbst betrug (kalorimetrisch gemessen) bis 400 Watt.

Für die Heliumserienlinie bei $\lambda = 447\,\mathrm{m}\mu$ waren beim Gitter in dritter Ordnung und bei einer Dispersion von etwa 2 Å/mm nur Bruchteile von Sekunden zur Aufnahme nötig. Zur Aufnahme des Bandenspektrums waren im Gebiet von 360 bis 470 mμ etwa 1 Stunde, von 470 bis 560 mμ etwa 4 bis 6 Stunden, für 560 bis 700 mμ etwa 3 Stunden nötig*.

Im ganzen wurden etwa 7000 Linien photographiert, von denen bisher etwa 1200 eingeordnet sind. Obwohl dieser Bruchteil nicht groß ist, kann behauptet werden, daß das Bandenspektrum des Heliums weitgehend geordnet ist, da die noch nicht geordneten Linien meist schwächer sind. Im folgenden Abschnitt wird eine Reihe bisher nicht geordneter Banden mitgeteilt.

Tabellen neuer Banden.

Bande bei $\lambda = 611\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^1p^0 - 3\,{}^1d^0$ bzw. $2\,(1s\sigma)^2 . ps\,2p\pi\,{}^1\Pi^0 - 3\,(1s\sigma)^2 p\sigma\,3d\delta\,{}^1\Delta^0$. Diese Bande ist das Analogon im Singulettsystem zur Triplettbande bei $\lambda = 573\,\mathrm{m}\mu$. Sie zeigt wie diese sechs Zweige. Ihr Endniveau ist bereits von den Banden bei $\lambda = 659\,\mathrm{m}\mu$, nämlich $2\,{}^1p^0 - 3\,{}^1s^0$, $\lambda = 472\,\mathrm{m}\mu$ und $2\,{}^1p^0 - 4\,{}^1s^0$ her bekannt.

Bande bei $\lambda = 517\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^1s^1 - 3\,{}^1p^1$ bzw. $2\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\,2s\sigma\,{}^1\Sigma^1 - 3\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\,3p\pi\,{}^1\Pi^1$. Diese Bande hat dasselbe Endniveau wie die Bande bei $\lambda = 432\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^1s^1 - 4\,{}^1p^0$, nämlich $2\,{}^1s^1$. Sie ist offenbar der zur $0 \to 0$-Bande bei $\lambda = 513\,\mathrm{m}\mu$ $2\,{}^1s^0 - 3\,{}^1p^0$ gehörige Schwingungsübergang $1 - 1$.

Bande bei $\lambda = 565\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^1s^0 - 3\,{}^1p^0$ bzw. $2\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\,2s\sigma\,{}^1\Sigma^1 - 3\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\,3p\pi\,{}^1\Pi^0$. Diese Bande konnte schon von Weizel und Füchtbauer durch Kombinationsbeziehungen mit den Banden $2\,{}^1s^0 - 3\,{}^1p^0$, $2\,{}^1s^1 - 4\,{}^1p^0$ und $2\,{}^1s^0 - 4\,{}^1s^0$ bei $\lambda = 513\,\mathrm{m}\mu$, $\lambda = 431\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 400\,\mathrm{m}\mu$ berechnet werden. Auch einige Linien sind dort angegeben.

Bande bei $\lambda = 592\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3p^1 - 3\,{}^3\binom{x}{y}^1$ bzw. $2\,(1s\sigma)^2\,p\sigma\,2p\pi\,{}^3\Pi^1 - 2\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\,3d\pi\,{}^3\Pi^1$. Diese Bande zeigt das aus mehreren Banden bereits bekannte Endniveau $2\,{}^3p^1$. Die geraden Rotationsterme des Anfangsniveaus sind ungewöhnlich niedrig, die ungeraden ungewöhnlich groß, eine Erscheinung, die vom $3\,{}^3\binom{x}{y}^0$-Term her bereits bekannt ist. Die Bande wurde deshalb in der oben angegebenen Weise eingeordnet.

---

* Diese Angabe bezieht sich auf Schwärzungen, bei denen die Schwingungsübergänge $1 - 1$ noch überbelichtet sind. Für mittlere Schwärzungen der $0 \to 0$-Banden ist etwa $1/10$ bis $1/20$ der Belichtungszeit nötig. Die Bande bei 465 mμ kann in einigen Sekunden photographiert werden.

Bande bei $\lambda = 611\ \mathrm{m}\mu$. $2\,{}^1p^0 - 3\,{}^1d^0$.
$2\,(1s\sigma)^2 \cdot p\sigma\, 2p\pi\ {}^1\Pi^0 - 3\,(1s\sigma)^2 \cdot p\sigma\, 3d\delta\ {}^1\Delta^0$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	—	—	—	—	—	—	5	6099,16	16 391,17
2	—	—	—	5	6109,96	16 362,21	5	92,83	408,21
3	1	6125,84	16 319,78	6	09,08	364,54	5	86,50	425,27
4	1	30,83	306,50	6	07,96	367,55	4	79,28	444,79
5	3	35,40	294,35	6	06,34	371,90	5	73,15	461,37
6	5	38,78	285,40	6	05,15	375,11	4	64,48	484,91
7	5	43,60	272,61	6	02,28	382,80	4	59,49	498,48
8	5	45,26	268,21	6	01,77	384,16	3	48,57	528,26
9	4	51,09	252,78	5	6096,93	397,17	2	45,97	535,38
10	5	50,23	255,07	5	6098,16	393,86	2	31,79	574,26
11	7	58,23	233,95	5	90,48	414,52	1	32,45	572,45
12	4	54,57	245,61	6	94,57	403,51	1	14,42	622,11
13	4	65,22	215,55	4	83,27	433,98	1	19,60	607,82
14	3	56,33	238,96	5	91,18	412,64	1	5995,64	674,17
15	3	72,26	197,02	9*	74,33	458,18	—	—	—
16	—	58,27	233,81	4	88,17	420,76	—	—	—
17	3	79,53	178,00	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	2	85,70	427,44	—	—	—
19	3	87,08	158,27	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	1	83,89	432,30	—	—	—
21	1	95,05	137,47	—	—	—	—	—	—
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	0	6203,49	115,50	—	—	—	—	—	—

* Mit einer Fremdlinie zusammen.

Bande bei $\lambda = 517\ \mathrm{m}\mu$. $2\,{}^1s^1 - 3\,{}^1p^1$.
$2\,(1s\sigma)^2 \cdot p\sigma\, 2s\sigma\ {}^1\Sigma^1 - 3\,(1s\sigma)^2 \cdot p\sigma\, 3p\pi\ {}^1\Pi^1$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	—	—	—	1	5170,19	19 336,28	1	5162,85	19 363,77
3	0	5182.73	19 289,48	2	71,51	331,35	—	—	—
5	1	92,81	252,10	3	73,94	322,27	1	52,40	403,05
7	2	5203,99	210,70	3	77,46	309,13	1	49,00	415,85
9	2	16,45	164,80	3	82,06	292,00	1	46,89	423,82
11	2	29,63	116,52	3	87,69	271,06	—	—	—
13	1	44,08	063,84	3	94,36	246,31	—	—	—
15	1	59,61	007,52	2	5202,19	217,35	—	—	—
17	1	76,45	946,89	2	11,07	184,59	—	—	—

Bande bei $\lambda = 565\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^1s^1 - 3\,{}^1p^0$. $2(1s\sigma)^2 . p\sigma 2s\sigma\,{}^1\Sigma^1 - 3(1s\sigma)^2 . p\sigma 3p\pi\,{}^1\Pi^0$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	—	—	—	2	5652,86	17 685,25	3	5643,80	17 713,64
3	1	5667,59	17 639,28	4	53,76	682,45	4	35,82	738,74
5	1	78,59	605,12	5	55,37	677,41	4	28,77	760,97
7	1u	90,42	568,53	4	57,71	670,11	4	22,65	780,27
9	1	5702,95	529,96	4	60,74	660,65	1	16,54	799,62
11	—	—	—	5	64,46	649,03	—	—	—
13	—	—	—	4	68,87	635,32	—	—	—
15	—	—	—	3	73,95	619,53	—	—	—
17	—	—	—	1u	79,59	602,05	—	—	—

Bande bei $\lambda = 483\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3p^1 - 4\,{}^3z^0$. $2 . (1s\sigma)^2 . p\sigma 2p\pi\,{}^3\Pi^1 - 4(1s\sigma)^2 . p\sigma 4d\sigma\,{}^3\Sigma^0$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
2	Nicht beobachtet			—	—	—	1u	4823,55	20 725,86
3				0	4833,49	20 683,23	—	—	—
4				—	—	—	1	28,52	704,50
5				—	—	—	—	—	—
6				—	—	—	3	34,20	680,18
7				3	55,44	589,73	—	—	—
8				—	—	—	3	39,73	654,58
9				2	70,43	526,34	—	—	—
10				—	—	—	3	46,34	628,38
11				1	83,05	473,30	—	—	—
12				—	—	—	2	52,54	602,03

Bande bei $\lambda = 592\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3p^1 - 3\,{}^3\binom{x}{y}^1$. $2(1s\sigma)^2 . p\sigma 2p\pi\,{}^3\Pi^1 - 3(1s\sigma)^2 . p\sigma 3d\pi\,{}^3\Pi^1$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1	5939,00	16 833,20	—	—	—	5u	5908,59	16 919,83
3	—	—	—	—	—	—	4	14,62	902,58
4	4	43,64	820,06	—	—	—	4	5892,50	966,03
5	6u	59,83	774,37*	—	—	—	5	5909,99	915,81
6	5	46,93	810,74	—	—	—	—	—	—
7	3	74,90	732,05	1	5910,97	16 913,03	5	07,18	923,88
8	4	50,04	801,95	2	46,17	812,90	2	5861,18	17 056,70
9	5	91,93	684,51	1	05,56	928,51	—	06,74	925,13
10	3	53,94	790,97	1	55,38	786,91	—	—	—
11	3	6010,47	633,06	—	—	—	—	06,10	926,96
12	3	5958,72	777,49*	1	65,92	757,24	—	—	—
13	1	6029,97	579,26	—	—	—	—	08,59	919,83
15	0	51,68	519,79	—	—	—	—	—	—

* Zusammen mit $2\,{}^3p^0 - 3\,{}^3z^0\ Q_1$.

Bande bei $\lambda = 602\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3p^1 - 3\,{}^3z^1$. $2(1s\sigma)^2 . p\sigma 2p\pi\,{}^3\Pi^1 - 3(1s\sigma)^2 . p\sigma 3d\sigma\,{}^3\Sigma^1$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
2				—	—	—	3	6007,47	16 641,34
3				2	6022,92	16 598,66	—	—	—
4				—	—	—	5	11,11	631,27
5				3	37,02	559,89	—	—	—
6				—	—	—	6	18,10	611,94
7				3	54,51	512,09	—	—	—
8		Nicht beobachtet		—	—	—	6	27,48	586,11
9				0*	74,63	457,36	—	—	—
10				—	—	—	6	38,65	555,43
11				—	—	—	—	—	—
12				—	—	—	6	51,36	520,64
14				—	—	—	6	65,41	482,36
16				—	—	—	5	80,73	440,85

Bande bei $\lambda = 546\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3p^0 - 3\,{}^3z^1$. $2(1s\sigma)^2 . p\sigma 2p\pi\,{}^3\Pi^0 - 3(1s\sigma)^2 . p\sigma 3d\sigma\,{}^3\Sigma^1$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
2				—	—	—	1	5451,34	18 339,03
3				3	5464,53	18 294,77	—	—	—
4				—	—	—	3	55,28	325,77
5				4	77,32	252,06	—	—	—
6				—	—	—	4	62,23	302,48
7		Nicht beobachtet		4	93,50	198,28	—	—	—
8				—	—	—	6	72,24	268,96
9				4	5512,25	136,38	—	—	—
10				—	—	—	5	84,05	229,66
11				3	33,05	068,21	—	—	—
12				—	—	—	3	97,64	184,59
14				2	55,68	994,63	1	—	—

Bande bei $\lambda = 539\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3p^0 - 3\,{}^3\binom{x}{y}^1$. $2(1s\sigma)^2 . p\sigma 2p\pi\,{}^3\Pi^0 - 3(1s\sigma)^2 . p\sigma 3d\pi\,{}^3\Pi^1$.

j	P-Zweig			j	P-Zweig			j	P-Zweig		
	I	λ	ν		I	λ	ν		I	λ	ν
2	—	—	—	9	4	5444,10	18 363,40	16	2	5441,54	18 372,06
3	—	—	—	10	4	14,12	465,12	17	—	—	—
4	1	5399,73	18 514,29	11	5	62,51	301,52	18	1	54,59	328,09
5	1	5413,60	466,87	12	3	21,43	440,21	19	—	—	—
6	3	03,89	500,07	13	—	82,09	236,17	20	0	69,58	277,87
7	3	27,90	418,22	14	2	30,56	409,23				
8	3	08,41	484,59	15	—	5503,60	164,89				

Bande bei $\lambda = 602\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3p^1 - 3\,{}^3z^1$ bzw. $2(1s\sigma)^2 p\sigma\, 2p\pi\, {}^3\Pi^1 - 3(1s\sigma)^2 p\sigma\, 3d\sigma\, {}^3\Sigma^1$. Die Bande zeigt einen R- und einen Q-Zweig*, wie alle $p - z$-Banden. Ihr Endniveau ist wieder $2\,{}^3p^1$. Sie gehört zur $0 \to 0$-Bande bei $\lambda = 596\,\mathrm{m}\mu$ mit dem Übergang $1 \to 1$. Auffallend ist ihr großer Abstand von dieser Bande.

Die Banden bei $\lambda = 546\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3p^0 - 3\,{}^3z^1$ bzw. $2(1s\sigma)^2 p\sigma\, 2p\pi\, {}^3\Pi^0 - 3(1s\sigma)^2 p\sigma\, 3d\sigma\, {}^3\Sigma^1$, $\lambda = 483\,\mathrm{m}\mu$ $2\,{}^3p^1 - 4\,{}^3z^0$ bzw. $2(1s\sigma)^2 p\sigma\, 2p\pi\, {}^3\Pi^1 - 4(1s\sigma)^2 p\sigma\, 4d\sigma\, {}^3\Sigma^0$ und $\lambda = 539\,\mathrm{m}\mu$ $2\,{}^3p^0 - 3\,{}^3\binom{x}{y}^1$ bzw. $2(1s\sigma)^2 p\sigma\, 2p\pi\, {}^3\Pi^0 - 3(1s\sigma)^2 p\sigma\, 3d\pi\, {}^3\Pi^1$.

Bisher sind zu allen Elektronenübergängen, die das $2\,{}^3p$- oder $2\,{}^1p$-Niveau als Endzustand besitzen, nur die $0 \to 0$- bzw. $1 \to 1$-Schwingungsübergänge bekannt. Die Folge davon ist, daß die Schwingungsquanten von $2\,{}^3p$ und $2\,{}^1p$ wie auch die aller d-, x-, y-, z- und s-Zustände im Triplett- und Singulettsystem nicht bekannt sind. Wohl sind aber die Differenzen des Schwingungsquants $2\,{}^3p^1 - 2\,{}^3p^0$ und der Schwingungsquanten der übrigen Zustände aus der Verschiebung der $1 \to 1$- gegen die $0 \to 0$-Banden berechenbar. Sobald das Schwingungsquant von $2\,{}^3p$ bekannt ist, lassen sich nicht nur die Schwingungsquanten der anderen Zustände, sondern es läßt sich auch zu jeder $0 \to 0$-Bande mit $2\,{}^3p^0$ als Endzustand eine $0 \to 1$-Bande mit $2\,{}^3p^1$ und zu jeder $1 \to 1$-Bande mit $2\,{}^3p^1$ eine $1 \to 0$-Bande mit $2\,{}^3p^0$ als Endzustand berechnen. Auch die ungefähre Größe des Schwingungsquants ist bereits aus der Kratzerschen Korrektion für die Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung bekannt. $\nu^2_{\mathrm{osc}} = 4\sqrt{\frac{B^3}{\beta}}$. Für $2\,{}^3s$ ergab diese Formel $1780\,\mathrm{cm}^{-1}$, während die Messung 1732 ergab. Für $2\,{}^3p$ berechnet man $1744\,\mathrm{cm}^{-1}$; erniedrigt man diesen Wert ebenso wie den für $2\,{}^3s$ um $48\,\mathrm{cm}^{-1}$, so erhält man $2\,{}^3p^1 - 2\,{}^3p^0 = 1696\,\mathrm{cm}^{-1}$. Setzt man das Quant mit $1697\,\mathrm{cm}^{-1}$ an, so kann man die drei angegebenen Banden Linie für Linie berechnen.

In analoger Weise müßten sich auch die Banden $2\,{}^3p^0 - 3\,{}^3d^1$, $2\,{}^3p^1 - 3\,{}^3d^0$, $2\,{}^3p^0 - 4\,{}^3d^1$, $2\,{}^3p^1 - 4\,{}^3d^0$, $2\,{}^3p^0 - 3\,{}^3s^1$, $2\,{}^3p^0 - 4\,{}^3s^1$, $2\,{}^3p^1 - 4\,{}^3s^0$ usw. auffinden lassen. Dies ist mir jedoch nicht gelungen.

---

* Bisher hatte ich mit Dieke, Takamine und Suga die Zweige der $p - z$-Banden als Q- und P-Zweig bezeichnet, was zur Numerierung des Rotationsniveaus von z mit $j = 2, 4, 6$ führt. Curtis und Harvey glauben, bei $2\,{}^3p^0 - 3\,{}^3z^0$ noch einen weiter im Rot liegenden Zweig gefunden zu haben und bezeichnen deshalb die bisherigen Zweige mit R und Q und die Rotationsquantenzahlen mit 1, 3, 5... Ich habe mich dieser Ansicht aus theoretischen Gründen angeschlossen.

Anscheinend sind diese Banden bedeutend schwächer als die Banden $2\,^3p^0 - 3\,^3z^1$ und $2\,^3p^1 - 4\,^3z^0$. Die Bande $2\,^3p^0 - 3\,^3\binom{x}{y}^1$ läßt merkwürdigerweise nur die *P*-Zweige erkennen. Die *Q*- und *R*-Zweige müssen viel schwächer sein. Bisher ist eine Erklärung für derartige Intensitätsanomalien nicht möglich.

Die Schwingungsquanten.

Durch die Kenntnis des Schwingungsquants von $2\,^3p = 1697\ \mathrm{cm}^{-1}$ lassen sich die Schwingungsquanten einer Reihe von Zuständen des Triplettsystems ermitteln, nämlich die Quanten von $3\,^3d$, $3\,^3z$, $3\,^3\binom{x}{y}$, $3\,^3s$, $4\,^3z$, $4\,^3s$, $5\,^3s$. Zur Berechnung der Schwingungsquanten ist eigentlich die Kenntnis der Nullinien erforderlich, deren Berechnung bei den $p - z$- und den $p - \binom{x}{y}$-Banden mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet ist. Es ist daher wünschenswert, die Werte für das Schwingungsquant direkt aus Liniendifferenzen abzulesen. Aus diesen kann man z. B. die Werte $3\,^3z^0(j) - 3\,^3z^1(j)$ leicht erhalten, während $3\,^3z^0(0) - 3\,^3z^1(0)$, das wahre Schwingungsquant (des nichtrotierenden Moleküls), kaum berechenbar ist. Für kleine j sind die obigen Differenzen unter sich nicht sehr verschieden. Offenbar wird die Schwingung viel weniger als die Elektronenbewegung durch die Rotation gestört. In der folgenden Zusammenstellung werden als Schwingungsquant angegeben:

für z	die	Differenzen	$z^0(3) - z^1(3)$
„ y	„	„	$y^0(3) - y^1(3)$
„ x	„	„	$x^0(4) - x^1(4)$
„ d	„	„	$d^0(2) - d^1(2)$
„ s	„	„	$s^0(0) - s^1(0)$

Bei den *s*-Termen ist die Nullinie leicht zu berechnen. Man erhält:

	$2s$	$3s$	$4s$	$5s$	$3x$	$3y$	$3z$	$4z$
ν_{osc}	1732	1654	1635	1632	1566	1567	1548	1593 cm^{-1} *

	$3d$	$2p$	$3p$	$4p$	$5p$	$6p$	$7p$
ν_{osc}	1635	1697	1651	1638**	—	1624	1622 cm^{-1}

Die Schwingungsquanten von $3x$ und $3y$ sind fast genau dieselben (da ν_x für $j = 4$, ν_y für $j = 3$ berechnet ist, muß ein etwas

* Früher habe ich infolge eines Schreibfehlers dieses Quant um 20 Einheiten zu hoch angegeben.

** Von Weizel und Füchtbauer ist dieser Wert um 10 Einheiten zu niedrig angegeben.

kleinerer Wert für ν_x erwartet werden). Hierin sehe ich einen weiteren Beweis für die Zusammengehörigkeit von x und y. Würde man das Schwingungsquant von $3x$ nach der unzureichenden Formel ohne ϱ:

$$T_{\mathrm{Rot}}(j) = B[j(j+1) - i^2] - \frac{B^3}{\nu_{\mathrm{osc}}^2}[j(j+1) - i^2]^4,$$

berechnen, so würde man nach Curtis $\nu_{\mathrm{osc}} = 2382\,\mathrm{cm}^{-1}$ erhalten, was obigem empirischen Wert widerspricht. Ein Schwingungsquant von z-Termen kann nach dieser Formel überhaupt nicht berechnet werden.

Die Tabelle läßt folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen:

1. Bei den s- und p-Zuständen nimmt das Schwingungsquant bei wachsender Anregung ab und nähert sich einem gemeinsamen Grenzwert, der bei etwa $1620\,\mathrm{cm}^{-1}$ liegen dürfte. Dieser Wert ist dann das Schwingungsquant des He_2^+-Ions $(1s\sigma)^2 . p\sigma\,^2\Sigma$.

2. Das Schwingungsquant der z-Zustände ist kleiner als das des Ions. Bei höhererer Anregung wachsen infolgedessen die Schwingungsquanten der z-Zustände.

Sieht man die Größe der Schwingungsquanten als ein Maß für die Stärke der Bindung der beiden He-Atome an, so kommt man zu folgenden Aussagen:

Das Ion $(1s\sigma)^2 . p\sigma\,^2\Sigma$ ist existenzfähig und besitzt eine nicht unbeträchtliche Dissoziationswärme.

Fügt man dem Ion ein $s\sigma$- oder $p\pi$-Elektron an, so verfestigt sich die Bindung um so mehr, je tiefer der Zustand des Elektrons ist.

Die Zufügung eines $d\delta$-Elektrons verfestigt die Bindung kaum.

Die Zufügung von $d\pi$- und noch mehr $d\sigma$-Elektronen lockert die Bindung um so mehr, in je tieferem Zustand das Elektron sich befindet.

Im Singulettsystem sind nur die Schwingungsquanten von $2\,^1s = 1790\,\mathrm{cm}^{-1}$ und von $3\,^1p = 1651\,\mathrm{cm}^{-1}$ bekannt. Der hohe Wert von $2\,^1s$ ist auffallend. Von höher angeregten Niveaus konnten bisher keine Schwingungszustände beobachtet werden. Deren Schwingungsquanten müßten sich ebenfalls dem Werte 1620 als Grenze nähern.

Von $2\,^3s$ und $3\,^3p$ sind auch die zweiten Schwingungsquanten berechenbar. Man erhält 1654 bzw. $1580\,\mathrm{cm}^{-1}$. Aus dem ersten und zweiten Schwingungsquant läßt sich ein roher Wert für die Dissoziationswärme extrapolieren. Für beide Zustände erhält man etwa $19000\,\mathrm{cm}^{-1}$,

was, auf Kalorien umgerechnet, etwa 55 000 cal/Mol ergibt. Dieser Wert dürfte die obere Grenze sein. Die Bindungsenergie von He_2 ist also mit der der Halogene vergleichbar.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Prof. F. Hund, der mich in vielen Punkten durch wertvolle Ratschläge unterstützte. Ferner danke ich Herrn Prof. Füchtbauer für vielseitige Hilfe, vor allem durch Überlassung von Apparaten, der Helmholtzgesellschaft für den Spektrographen, Herrn Privatdozent Dr. Waibel für dessen Konstruktion, und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir durch ein Forschungsstipendium diese Arbeit ermöglichte.

Über die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen.

Von **H. F. Hertlein** in Freiburg i. B.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1929.)

Es wird versucht, die Frage, ob die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als innermolekularer oder intermolekularer Effekt aufzufassen ist, durch die Untersuchung an Flüssigkeitsgemischen zu klären. Die vorliegenden Ergebnisse werden im Sinne der letzteren Auffassung gedeutet.

Die Beugungserscheinungen von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten, gewöhnlich als „amorphe Ringe" bezeichnet, sind im Verlauf der letzten Jahre Gegenstand einer Reihe von zum Teil umfangreichen Arbeiten gewesen*. Sie beschäftigen sich mehr oder weniger neben der Herbeischaffung von experimentellem Material mit der Frage nach der Entstehung dieser Interferenzen. Alle die Versuche, eine Deutung dieser Erscheinung zu geben, lassen sich in zwei große Gruppen einordnen, nach denen die Interferenz entweder „intermolekular" oder „innermolekular" stattfindet.

Die letztere Erklärung suchte Wyckoff** in einer Arbeit zu stützen, die im Jahre 1923 erschien. Untersucht wurden binäre Gemische. Ist die Beugung tatsächlich ein intermolekularer Effekt, so ist das Auftreten neuer Ringe beim Gemisch zu erwarten. Trifft jedoch die andere Erklärung zu, so superponieren sich einfach die Anteile der beiden Komponenten im Verhältnis ihrer Konzentration. Wyckoff deutet das Ergebnis seiner Versuche, die mit Wasser, Methyljodid, Tetrachlorkohlenstoff und Glycerin ausgeführt wurden, als einfache Superposition, doch ist die Genauigkeit zu gering, als daß er die andere Möglichkeit mit Sicherheit ausschließen könnte.

Inzwischen sind jedoch eine Reihe von Arbeiten von Stewart, Morrow und Skinner*** erschienen, die auf Grund einer ganz anderen

---

* C. Drucker, Zusammenfassender Bericht über die Beugung der Röntgenstrahlen in flüssigen Stoffen, Phys. ZS. **29**, 273, 1928. Daselbst auch die übrige, hier nicht erwähnte Literatur.

** R. W. G. Wyckoff, X-Ray Diffraction Effects from Liquids and Liquid Mixtures, Sill. Journ. **5**, 455, 1923.

*** G. W. Stewart und R. M. Morrow, Phys. Rev. **30**, 232, 1927; G. W. Stewart und E. W. Skinner, ebenda **31**, 1, 1928; R. M. Morrow, ebenda **31**, 10, 1928; G. W. Stewart, ebenda **31**, 174, 1928; **32**, 153, 558, 1928. Zu denselben Ergebnissen gelangte gleichzeitig J. R. Katz. Seine Untersuchungsmethode ist dieselbe wie bei den vorerwähnten Autoren.

Methode ziemlich überzeugend beweisen, daß die Beugung doch als intermolekularer Effekt aufzufassen ist. Die Methode bestand darin, daß ganze homologe Reihen, und zwar die der Alkohole, der gesättigten Fettsäuren und der Paraffine zur Untersuchung gelangten. Die Glieder der beiden erstgenannten Reihen zeigen zwei amorphe Ringe, die der letzten Reihe nur einen. Rechnet man die den beiden Ringen entsprechenden molekularen Dimensionen aus, so ergeben sich für diese folgende Gesetzmäßigkeiten: Der Wert der einen ist für alle Glieder einer homologen Reihe nahezu konstant, während die andere linear mit der Länge der Kohlenstoffkette wächst. Es lag deshalb nahe, die konstant bleibende der beiden Größen als charakteristisch für den seitlichen Abstand der beiden Ketten, die andere als charakteristisch für ihre Länge anzusehen. Diese Annahme führt nach Ansicht der Verfasser zu keinen prinzipiellen Schwierigkeiten. Daß bei den Paraffinen nur ein Ring auftritt, erklärt sich dadurch, daß diese am Ende der Kette keine polare Endgruppe besitzen, weshalb die Ketten eine beliebige seitliche Verschiebung gegeneinander aufweisen können.

Als Ergebnis dieser Arbeiten ergibt sich eine neue Anschauung über den Zustand einer Flüssigkeit. Die Moleküle einer Flüssigkeit bewegen sich nicht in völliger Unordnung, sondern sie weisen eine bestimmte Ordnung auf, die sich aber in charakteristischer Weise von der kristalliner Körper unterscheidet. Dieser Zustand wird von den Autoren „kybotaktisch" genannt.

Im folgenden sind Versuche beschrieben, die mit den ersten drei Gliedern der homologen Reihe der Alkohole durchgeführt wurden. Die Alkohole wurden in verschiedenem Verhältnis mit Wasser gemischt und die jeweilige Lage des amorphen Ringes des Gemisches untersucht.

Über die Berechnungsweise der molekularen Abstände ist folgendes zu bemerken: Die Ausrechnung erfolgt gewöhnlich nach dem Braggschen Gesetz, obwohl gegen dessen Verwendung prinzipielle Bedenken vorliegen. Von Keesom stammt eine Formel zur Berechnung des Abstandes, die unter Zugrundelegung des Debye-Ehrenfestschen Molekülmodells abgeleitet wurde. Ihre Brauchbarkeit für Moleküle, die dieser Voraussetzung angenähert entsprechen, ist kürzlich von Katz* in umfassender Weise gezeigt worden. Zwischen dem aus dem Braggschen Gesetz berechneten Wert und dem nach der Keesomschen Formel berechneten besteht eine einfache Beziehung. Es ist nämlich

$$d_{\text{Bragg}} = 0{,}81 \cdot d_{\text{Keesom}}.$$

* J. R. Katz, ZS. f. Phys. **45**, 97, 1927; **46**, 392, 1928.

Als Strahlenquelle wurde ein Strahlenschutzrohr mit vier Lindemannfenstern benutzt. Die Flüssigkeiten wurden in dünne Glaskapillaren von etwa 0,5 mm Durchmesser und etwa $^1/_{100}$ mm Wandstärke eingefüllt. Der Glaseinschluß machte sich nie störend bemerkbar. Selbst bei Aufnahmen, die sehr lange Belichtungszeit erforderten, trat nie ein vom Glas herrührender amorpher Ring auf. Die Blenden vor der Kamera hatten einen Durchmesser von 0,8 mm und einen gegenseitigen Abstand von 60 mm. Die Filme wurden zunächst photometriert und die Photogramme dann ausgemessen.

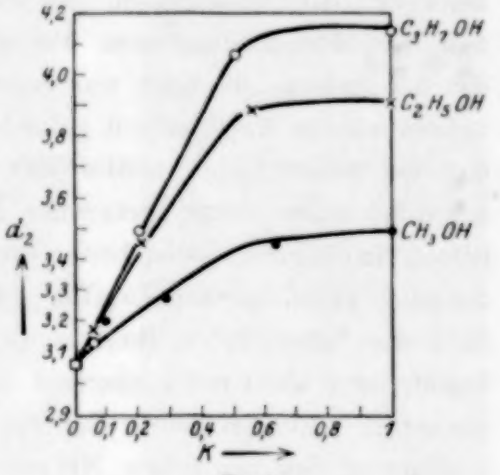


Fig. 1.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Fig. 1 zusammengestellt. In Tabelle 1 bezeichnen r_1 und r_2 die Durchmesser des inneren und des äußeren amorphen Ringes, d_1 und d_2 die daraus nach der Braggschen Beziehung berechneten molekularen Abstände. Die letzte Spalte gibt die Molkonzentration k des Alkohols an, wobei k wie üblich wie folgt definiert ist:

$$k = \frac{c_1}{c_1 + c_2}.$$

Hier bedeutet c_1 die Anzahl der Mole Alkohol, c_2 die Anzahl der Mole Wasser. Aus Fig. 1 ist der Verlauf des Übergangs ersichtlich. Als Ordinate ist d_2, als Abszisse die Molkonzentration k für die Alkohole aufgetragen.

Tabelle 1.

Substanz	r_1 in mm	r_2 in mm	$d_1 \cdot 10^{+8}$	$d_2 \cdot 10^{+8}$	k
H_2O	—	28,3	—	$3{,}0_6$	—
CH_3OH	12,8	25	6,7	$3{,}4_6$	1
$CH_3OH + H_2O$.	—	25,1	—	$3{,}4_4$	0,65
$CH_3OH + H_2O$.	—	26,6	—	$3{,}2_5$	0,31
$CH_3OH + H_2O$.	—	27	—	$3{,}2_1$	0,10
C_2H_5OH . . .	10,7	22,2	8,1	$3{,}8_9$	1
$C_2H_5OH + H_2O$	—	22,4	—	$3{,}8_7$	0,55
$C_2H_5OH + H_2O$	—	25	—	$3{,}4_6$	0,23
$C_2H_5OH + H_2O$	—	27,4	—	$3{,}1_7$	0,07
C_3H_7OH . . .	9,4	20,8	9,2	$4{,}1_6$	1
$C_3H_7OH + H_2O$	—	21,2	—	$4{,}0_7$	0,50
$C_3H_7OH + H_2O$	—	24,8	—	3,5	0,20
$C_3H_7OH + H_2O$	—	27,6	—	$3{,}1_4$	0,06

Diskussion. Man wird zunächst versuchen, die Ergebnisse zur Beantwortung der eingangs gestellten Frage zu verwenden. Hierzu ist folgendes zu bemerken: Die Wahl der Flüssigkeiten erfolgte unter dem Gesichtspunkt, daß diese einen möglichst großen Lagenunterschied der amorphen Ringe aufweisen. Es wurde außerdem als erwünscht betrachtet, daß das Röntgendiagramm der einen Flüssigkeit zwei amorphe Ringe, das der anderen dagegen nur einen aufwies. Außerdem mußte natürlich unbeschränkte Mischbarkeit gefordert werden. Man konnte dann erwarten, daß bei reiner Superposition der Komponenten auch wieder zwei durch einen schmalen Sattel getrennte Linien entstehen müßten. Dies wurde jedoch in keinem Falle beobachtet. Allerdings war es wegen der Benutzung verschiedener Kapillaren für die reinen Komponenten nicht möglich, die Intensitäten ihrer amorphen Ringe zu vergleichen. Deshalb konnte auch nicht mit Sicherheit eine derartige Linie vorausgesagt werden. Immerhin wäre bei reiner Superposition mindestens eine wesentliche Verbreiterung des amorphen Ringes des Gemisches zu erwarten gewesen. Eine solche tritt jedoch nicht auf. Dies spricht dafür, daß die Beugung doch intermolekular stattfindet.

Sicherere Schlüsse lassen sich aus dem Verhalten des inneren amorphen Ringes der Alkohole ziehen. Wie die Fig. 2 bis 6 zeigen, verschwindet dieser schon bei Konzentrationen, bei denen er unbedingt noch hätte wahrgenommen werden müssen, wenn er wirklich nur im Verhältnis der Konzentrationsabnahme geschwächt werden würde, wie es bei reiner Superposition der Fall wäre. Wir können also auf Grund vorliegender Versuche die Ansicht von Stewart, Morrow und Skinner bestätigen.

Selbstverständlich sind diese Ergebnisse nun nicht unbeschränkt verallgemeinerungsfähig, da sehr wohl Fälle denkbar sind, bei denen neben dem intermolekularen auch noch ein innermolekularer Effekt auftritt.

Schwieriger ist die Frage zu beantworten, wie der in Fig. 1 gegebene Übergang zu erklären ist. Als experimentelles Ergebnis liegt vor, daß der innere Ring schon bei verhältnismäßig geringem Wasserzusatz verschwindet. Die lange Periode wird also zuerst zerstört, während der seitliche Abstand der Moleküle zunächst noch derselbe bleibt. Erst bei viel höheren Konzentrationen tritt auch hier eine Änderung auf. Man kann diesen Befund vielleicht dadurch erklären, daß man annimmt, daß die Wassermoleküle sich zunächst an den Enden der Ketten anlagern und dadurch die Längsgruppierung stören, ohne aber schon zwischen die einzelnen Ketten einzudringen. Dies tritt erst bei sehr viel geringeren Alkoholkonzentrationen ein und macht sich dann in der Verschiebung

Fig. 2. C_3H_7OH, $k = 1$.

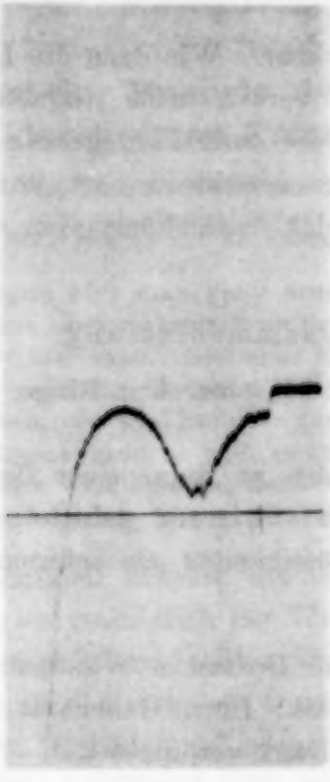


Fig. 3. $C_3H_7OH + H_2O$, $k = 0{,}50$.

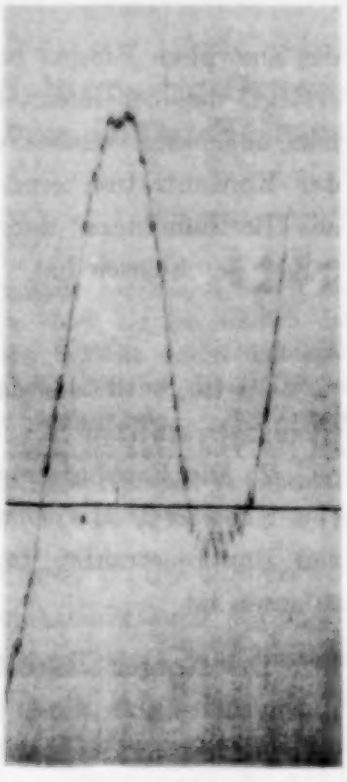


Fig. 4. $C_3H_7OH + H_2O$, $k = 0{,}20$

Fig. 5. $C_3H_7OH + H_2O$, $k = 0{,}06$.

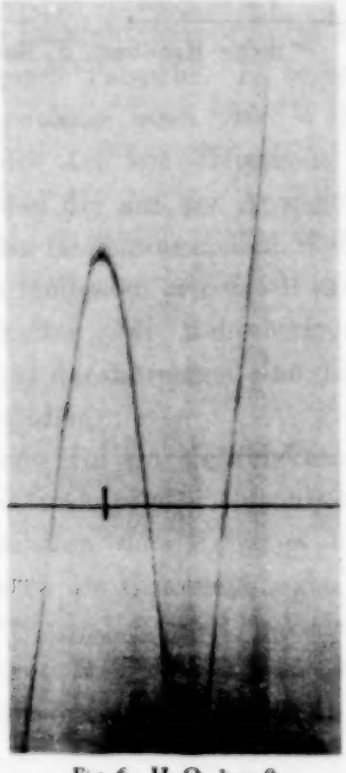


Fig. 6. H_2O, $k = 0$

Die Photometerkurven, von denen hier nur die eine Hälfte wiedergegeben ist, sind im Verhältnis 2:1 vergrößert. Sie sind, da es nur auf die Lage des Maximums ankam, mit wechselnder Photometerempfindlichkeit aufgenommen. Dies erklärt auch die scheinbare Linienverbreiterung in Fig. 3. Der Vergleich der Linienbreite ist an anderen Photogrammen durchgeführt.

des amorphen Ringes bemerkbar. Wie dann die Lagerung im einzelnen erfolgt, darüber lassen sich vorerst keine Angaben machen, doch wird man annehmen müssen, daß die Zusammenlagerung der Moleküle je nach der Konzentration eine ganz verschiedene ist, ähnlich wie es Debye* aus Bestimmungen der Dielektrizitätskonstanten von Gemischen schon früher geschlossen hat.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Lage der amorphen Ringe von Alkohol-Wasser-Gemischen untersucht.

2. Die Ergebnisse werden im Sinne einer Bestätigung der Ansicht von Stewart, Morrow und Skinner gedeutet, wonach die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als intermolekularer Effekt aufzufassen ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Unterstützung zu dieser Arbeit. Herrn Geheimrat Mie bin ich für wertvolle Ratschläge zu bestem Dank verpflichtet.

Freiburg i. B., Physikal. Inst. d. Universität.

* Siehe Handbuch d. Radiologie.

Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium.

Von **Egil A. Hylleraas** in Oslo.

(Eingegangen am 22. Februar 1929.)

Der Grundterm des Heliums wird nach einer neuen Methode berechnet, wobei die Übereinstimmung mit dem spektroskopisch gefundenen Wert bis ins Gebiet der Feinstruktur verfolgt werden kann. Die neue Methode besteht darin, daß man Winkelgrößen vermeidet und dafür nur metrische Abstände, die eine direkte physikalische Bedeutung haben, als unabhängige Variable verwendet. — Bei Ortho-Helium sind die Rechnungen nicht so weit geführt. Doch ist auch hier mit einfachen Mitteln ein so guter Wert erhalten, daß man mit Sicherheit auf die absolute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung schließen darf.

Es ist eine prinzipiell äußerst wichtige Frage, ob die numerische Berechnung der Energieniveaus nach der Wellenmechanik auch bei Mehrelektronenproblemen wirklich zu exakten Ergebnissen führt. Man braucht nur an das Scheitern der klassischen Quantentheorie schon beim Zweielektronenproblem des Heliums zu erinnern, um einzusehen, daß eine solche Übereinstimmung von vornherein gar nicht selbstverständlich ist. Es sprechen zwar dafür nicht nur die glänzenden Ergebnisse der neuen Theorie in fast allen qualitativen, sowie beim Einelektronenproblem auch in quantitativen Fragen, sondern auch die folgende Tatsache. Es bestehen bei der Formulierung der Mehrelektronenprobleme nach der Wellenmechanik keine Schwierigkeiten mehr von der Art wie diejenigen, mit denen die ältere Theorie zu kämpfen hatte, und die auf der Anwendung der klassischen Mechanik beruhten. Denn die Gleichungen der Wellenmechanik sind nach bekannten mathematischen Methoden prinzipiell lösbar. Solange aber die rechnerischen Schwierigkeiten bei Mehrelektronenproblemen nicht in einem einzigen Punkte ganz durchbrochen sind, bleibt die Frage doch bis zu einem gewissen Grade offen.

Wenn es überhaupt gelingen soll, Eigenwerte bei Mehrelektronenproblemen exakt zu berechnen (im Sinne spektroskopischer Genauigkeit), so muß man selbstverständlich mit dem einfachsten, dem Heliumproblem, anfangen. Hier ist man nun schon früher durch die Untersuchungen von Kellner*, Slater** und vom Verfasser*** ziemlich weit gekommen. Man kann die Ergebnisse dieser Rechnungen dahin zusammenfassen, daß die Theorie einen Grundterm von Helium liefert, der innerhalb der

* G. W. Kellner, ZS. f. Phys. **44**, 91, 1927.

** J. C. Slater, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 423, 1927.

*** E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **48**, 469, 1928.

Fehlergrenzen der direkten Messungen (durch Elektronenstöße) liegt. Gegenüber den viel genaueren spektroskopischen Messungen von Lyman* reichen aber die verwendeten Rechenmethoden nicht aus.

Es ist nun ziemlich klar, daß, wenn hier schon die äußerste Grenze der Leistungsfähigkeit solcher Rechnungen erreicht wäre, die exakte Behandlung schwieriger Probleme ganz aussichtslos sein müsse. Deswegen habe ich die Hoffnung auf einen weiteren Vorstoß nicht ganz aufgeben können, und nach wiederholten vergeblichen Versuchen ist es mir schließlich gelungen, eine Methode zu finden, die bei Helium zu dem erwünschten Ziele führt und hoffentlich auch bei anderen Problemen sich als fruchtbar erweisen wird.

Zur Orientierung gebe ich sogleich den von Lyman gefundenen Grundterm des Heliums an. Er entspricht der Wellenzahl

$$198298\ \mathrm{cm}^{-1},$$

oder in $4\,Rh$ gemessen bei Hinzufügen der Energie des He-Ions,

$$E = -1{,}45175 \cdot 4\,Rh, \quad \frac{1}{c}R = \frac{1}{c}R_\infty = 109737\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Die Ionisierungsspannung beträgt demnach

$$26{,}46\ \text{Volt}.$$

Nun ein paar Worte über die drei zitierten früheren Arbeiten. In der Kellnerschen Arbeit sowie in der meinigen wurde das Ritzsche Verfahren benutzt und die Lösung nach einem mit den Wasserstoffeigenfunktionen nahe verwandten Funktionensystem entwickelt. Die Vollständigkeit des Systems wurde durch Aufhebung der Abhängigkeit des Arguments von der Quantenzahl gesichert, um das sonst notwendige Heranziehen der Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums zu vermeiden. Dafür aber verloren die Funktionen ihre Orthogonalitätseigenschaften. Kellner erhielt in der vierten Näherung den Wert 23,7 Volt, während meine Rechnungen in der elften Näherung den Wert 24,35 Volt ergaben. Slater benutzte ein wesentlich anderes Verfahren, ähnlich der von Burreau** beim Wasserstoffmolekülion verwendeten Methode, die auf die analytische Darstellung der Eigenfunktion verzichtet und durch gewisse numerische Reihenentwicklungen ihr Ziel erreicht. Er erhielt für den Grundzustand einen sehr guten Wert für die Ionisierungsspannung, nämlich ebenfalls 24,35 Volt.

---

* Th. Lyman, Astroph. Journ. **60**, 1, 1924.

** Ø. Burreau, Kgl. Danske Vid. Selskab. Mathmatisk-fysiske Meddelelser **7**, Nr. 14, 1927.

Es ist nach allgemeinen Sätzen bekannt, daß bei dem ersten Eigenwert jede Näherung einen zu hohen, nie einen zu tiefen Wert liefert. Diese einseitige Annäherung ist für die Festlegung der Konvergenzgrenze nicht sehr bequem und kann bei solchen Rechnungen ohne Konvergenzabschätzungen zu mehr oder weniger berechtigten Einwänden Anlaß geben. In einer neuen, nicht veröffentlichten Arbeit habe ich daher versucht, die Rechnungen durch Heranziehen eines wirklichen Orthogonalsystems* möglichst weit zu vereinfachen, um eine Abschätzung auch nach der anderen Seite hin zu ermöglichen. Es ließ sich dies durch Aufstellung expliziter Formeln für einige der wichtigsten Elemente der Energiematrix bewerkstelligen. Als untere Grenze ergab sich ein Wert, der einer Ionisierungsspannung von 24,7 Volt entspricht. Diese Abschätzung war zwar mathematisch nicht absolut exakt, vom rechnerischen Standpunkt aber völlig überzeugend. Die andere Aufgabe der Rechnung, das Minimum noch weiter nach unten zu drücken, war ohne wesentlichen Erfolg. Nur mit äußerster Mühe gelang es, den Eigenwert um einen Betrag von etwa 0,03 Volt zu verbessern. Dagegen konnte ich die früheren Rechnungen Schritt für Schritt verifizieren**. Das Endergebnis waren also die Grenzwerte 24,38 bis 24,7 Volt für die Ionisierungsspannung.

Ich glaube, daß die Veröffentlichung dieser äußerst schwerfälligen Rechnungen jetzt weniger Interesse hat, weil ich eine viel einfachere und leistungsfähigere Methode gefunden habe, die in überraschender Weise weit schneller zum Ziele führt, und ich beschränke mich daher im folgenden auf die mit ihrer Hilfe erhaltenen Resultate.

Der Grundterm von Par-Helium. Wenn wir rationelle Längen- und Energieeinheiten einführen, nämlich die wohlbekannten Größen

$$\frac{a_H}{2Z} = \frac{a_H}{4} \quad \text{und} \quad Z^2 Rh = 4\,Rh, \tag{1}$$

so erhält die Wellengleichung von Helium die einfache Form

$$\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi + \left(\frac{\lambda}{4} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{2 r_{12}}\right)\psi = 0, \tag{2}$$

wobei $\lambda = \dfrac{E}{4\,Rh}$ der neue Eigenwertparameter ist.

---

* Man braucht nur die Laguerre-Polynome L_{n+l}^{2l+1} durch solche vom Typus L_{n+l+1}^{2l+2} zu ersetzen.

** Dagegen ist das im „Zusatz bei der Korrektur" angegebene Resultat 24,41 Volt, das ich durch Anwendung gemischter Helium- und Wasserstoffeigenfunktionen erhielt, wegen eines kleinen Rechenfehlers falsch. In der Tat kann man auf diesem Wege nicht weiterkommen, da die langsame Konvergenz der Rechnungen auf die Entwicklung von $1/r_{12}$ nach Kugelfunktionen von ϑ_{12} beruht.

In der potentiellen Energie treten nur drei unabhängige Größen auf, und es läßt sich daher ein einfacheres dreidimensionales Eigenwertproblem aufstellen, das uns einen Teil der Eigenwerte von Gleichung (2) liefert, nämlich die kugelsymmetrischen S-Terme. Dies habe ich in meiner früheren Arbeit ausführlich auseinandergesetzt. Man braucht also nur als unabhängige Variable drei Größen zu wählen, die die Form und Größe des Dreiecks $(r_1 r_2 r_{12})$ bestimmen. Die anderen drei Variablen können beliebige Winkelgrößen sein, die die Lage des Dreiecks im Raume festlegen. Wir dürfen also voraussetzen, daß die S-Lösungen, unter denen sich auch die Grundlösung befindet, von den drei letzten Variabeln unabhängig sind.

Die neue Methode besteht nun darin, daß die drei in dem Ausdruck für die potentielle Energie direkt vorkommenden Größen r_1, r_2, r_{12} als unabhängige Variable gewählt werden, statt früher r_1, r_2, und ϑ, der Winkel zwischen r_1 und r_2.

Wir machen also den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \psi(r_1, r_2, r_{12}), \\ r_1^2 &= x_1^2 + y_1^2 + z_1^2, \\ r_2^2 &= x_2^2 + y_2^2 + z_2^2, \\ r_{12}^2 &= (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

und erhalten nach leichten Rechnungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial x_1} &= \frac{\partial \psi}{\partial r_1}\frac{x_1}{r_1} + \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}}\frac{x_1 - x_2}{r_{12}}, \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2}\frac{x_1^2}{r_1^2} + \frac{\partial \psi}{\partial r_1}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{x_1^2}{r_1^3}\right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_{12}^2}\frac{(x_1 - x_2)^2}{r_{12}^2} \\ &\quad + \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}}\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{(x_1 - x_2)^2}{r_{12}^3}\right) + 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_{12}}\frac{x_1(x_1 - x_2)}{r_1 r_{12}}, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

und entsprechende Ausdrücke für die anderen Abteilungen. Man erhält somit als Eigenwertproblem der S-Terme die Gleichung

$$\begin{aligned} &\frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1}\frac{\partial \psi}{\partial r_1} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2}\frac{\partial \psi}{\partial r_2} + 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial r_{12}^2} + \frac{4}{r_{12}}\frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \\ &\quad + \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{r_1 r_{12}}\frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_{12}} + \frac{r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2}{r_2 r_{12}}\frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_{12}} \\ &\quad + \left(\frac{\lambda}{4} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{2r_{12}}\right)\psi = 0. \end{aligned} \tag{5}$$

Diese Gleichung wird nach Multiplikation mit der Dichtefunktion $r_1 r_2 r_{12}$ selbstadjungiert und ist also die Eulersche Gleichung eines Variationsproblems. Dies Variationsproblem lautet:

$$\left.\begin{aligned}\int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{|r_2-r_1|}^{r_2+r_1} dr_{12} \Big\{ r_1 r_2 r_{12} \Big[\Big(\frac{\partial \psi}{\partial r_1}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial \psi}{\partial r_2}\Big)^2 + 2\Big(\frac{\partial \psi}{\partial r_{12}}\Big)^2 \Big] \\ + r_2 (r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2) \frac{\partial \psi}{\partial r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} + r_1 (r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2) \frac{\partial \psi}{\partial r_2} \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \\ - \Big[r_{12}(r_1 + r_2) - \frac{r_1 r_2}{2} \Big] \psi^2 \Big\} = \text{Min} = \lambda \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

mit der Nebenbedingung

$$\frac{1}{4} \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{|r_2-r_1|}^{r_2+r_1} dr_{12}\, r_1 r_2 r_{12} \psi^2 = 1.$$

Nun sind bekanntlich die Lösungen in r_1 und r_2 entweder symmetrisch oder antisymmetrisch. Man beschränkt sich daher mit Vorteil auf die Hälfte des Integrationsgebietes, z. B. auf $r_2 > r_1$, und führt auf der „Schnittlinie" $r_1 = r_2$ den Par- und Ortho-Lösungen entsprechende Randbedingungen ein, so daß man zwei getrennte Eigenwertprobleme zu betrachten hat. Es empfiehlt sich, noch neue, in bezug auf die beiden Elektronen „elliptische" Koordinaten,

$$s = r_1 + r_2, \quad t = -r_1 + r_2, \quad u = r_{12}, \qquad (7)$$

einzuführen. Um lästige Zahlenfaktoren zu vermeiden, wählt man eine etwas abgeänderte Normierung und erhält

$$\left.\begin{aligned}\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \Big\{ u(s^2 - t^2) \Big[\Big(\frac{\partial \psi}{\partial s}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial \psi}{\partial t}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial \psi}{\partial u}\Big)^2 \Big] \\ + 2s(u^2 - t^2) \frac{\partial \psi}{\partial s} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial u} + 2t(s^2 - u^2) \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} \\ - \Big[2su - \frac{s^2 - t^2}{4} \Big] \psi^2 \Big\} = \text{Min} = \lambda \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

mit der Nebenbedingung

$$\frac{1}{8} \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt\, u(s^2 - t^2) \psi^2 = 1$$

und den Randbedingungen bei $\beta = 0$:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \text{ (Par-He)} \quad \text{bzw.} \quad \psi = 0 \text{ (Ortho-He).} \tag{8a}$$

Wir betrachten zunächst nur den ersten Fall (Par-He). Wie kommt man nun in einfachster Weise zur Lösung dieses Problems. Um das klarer zu machen, wollen wir schrittweise vorgehen. Wenn das von der gegenseitigen Störung der Elektronen herrührende Glied $\frac{1}{4}(s^2 - t^2)$ nicht vorhanden wäre, so wäre die exakte Lösung des Grundzustandes $\psi = e^{-\frac{s}{2}}$ eine nur von s abhängige Funktion. Es ist daher von Interesse, zu sehen, was man erhält, wenn man nur solche, von t und u unabhängige Funktionen zur Konkurrenz heranzieht. Die Integrationen über t und u lassen sich dann ohne weiteres ausführen, und wir erhalten das einfachere eindimensionale Eigenwertproblem

$$\left.\begin{aligned} \int_0^\infty \left\{\frac{4}{15} s^5 \left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)^2 - \left(\frac{2}{3} s^4 - \frac{5}{48} s^4\right) \psi^2\right\} ds = \text{Min} = \lambda, \\ \frac{1}{8} \int_0^\infty \frac{4}{15} s^5 \psi^2 \, ds = 1 \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

oder die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} + \frac{5}{s}\frac{d\psi}{ds} + \left(\frac{\lambda}{8} + \frac{5}{2}\frac{1}{s} - \frac{25}{64}\frac{1}{s}\right)\psi = 0, \tag{9a}$$

deren exakte Lösung durch die Funktion

$$\psi = e^{-\frac{27}{32}\frac{s}{2}} \tag{10}$$

mit dem Eigenwert

$$\lambda = -\frac{729}{512} = -1{,}4238 \tag{10a}$$

gegeben ist. Dies Resultat ist folgendermaßen zu interpretieren. Der Kern wirkt durchschnittlich nicht mit der vollen Kernladung 2, sondern wegen gegenseitiger Abschirmung der beiden Elektronen mit der reduzierten Kernladung $\frac{27}{16} = 1{,}6875$. Von diesem Gedanken ausgehend hat zuerst Kellner versucht, eine schnellere Konvergenz zu erzwingen, indem er die metrischen Argumente mit einer verfügbaren Konstante multiplizierte. Diese Methode, die wir als „Variation der Argumente" bezeichen wollen, wird sich wegen des extremalen Charakters der Eigenwerte als sehr fruchtbar erweisen.

Wir können nun auf dem eingeschlagenen Wege weitergehen und ein zweidimensionales Problem betrachten, entweder dem Ansatz $\psi = \psi(s,t)$ oder auch $\psi = \psi(s,u)$ entsprechend. Wir behandeln zunächst den ersten Fall. Da man hier nicht ohne weiteres eine exakte Lösung erhalten kann, lohnt es sich nicht, die Gleichungen hinzuschreiben. Wir lassen uns aber von denselben physikalischen Gedanken weiter leiten. Die Konfiguration der Elektronen wird wohl vorwiegend von der Art sein, daß man von einem äußeren und einem inneren Elektron sprechen darf, was eine verschiedene Abschirmung der Kernladung gegenüber den beiden Elektronen bedeuten würde. Es entspricht dies für den Grundzustand dem Ansatz

$$\left.\begin{aligned} \psi &= e^{-c_1\frac{r_1}{2}-c_2\frac{r_2}{2}} + e^{-c_1\frac{r_2}{2}-c_2\frac{r_1}{2}} = 2\,e^{-k\frac{s}{2}}\,\mathfrak{Cof}\,c\,\frac{t}{2}, \\ k &= \frac{c_1+c_2}{2}, \quad c = \frac{c_1-c_2}{2}, \quad \mathfrak{Cof}\,x = \frac{1}{2}(e^x+e^{-x}) \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Nimmt man einen solchen Ausdruck als Näherungslösung und bestimmt die Konstanten k und c bzw. c_1 und c_2 mit Hilfe der Minimumbedingung, so erhält man bei

$$\left.\begin{aligned} k = 0{,}85, \quad c = 0{,}25 \quad \text{bzw.} \quad c_1 = 1{,}1, \quad c_2 = 0{,}6 \\ \lambda = -1{,}4377. \end{aligned}\right\} \quad (11\,a)$$

Auf das innere Elektron wirkt also durchschnittlich die Kernladung 2,2, auf das äußere die Kernladung 1,2, oder anders ausgedrückt, das innere Elektron schirmt die Kernladung um den Betrag 0,8 ab, wird aber selbst gewissermaßen von dem äußeren Elektron gegen den Kern gedrückt entsprechend der „negativen" Abschirmung — 0,2. Es ist dies die sinngemäße Verfeinerung des im „Zusatz bei der Korrektur" meiner früheren Arbeit angegebenen Verfahrens, wobei „gemischte Helium- und Wasserstoffunktionen" verwendet wurden.

Der exakte Eigenwert dieses zweidimensionalen Problems liegt, wie die früheren Rechnungen zeigen, bei $\lambda = -1{,}4388$ bis $-1{,}4392$, und der Näherungswert (11a) ist also sehr gut. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die „Methode der Variation der Argumente" mit einfachen analytischen Ausdrücken recht gute Annäherungen gestattet.

Wie ist nun die Abhängigkeit der Eigenfunktion von der dritten Variablen $u = r_{12}$ am einfachsten auszudrücken? Die Antwort scheint nach den bisherigen Resultaten ziemlich klar zu sein. Die Anziehung des Kernes auf die beiden Elektronen spiegelt sich in dem Auftreten von Exponentialfunktionen mit negativen Exponenten in r_1 und r_2 wieder.

Man muß dann erwarten, die gegenseitige Abstoßung der Elektronen durch eine entsprechende Funktion mit positiven Exponenten in $u = r_{12}$ berücksichtigen zu können.

Wir gehen auch hier schrittweise vor und betrachten das dem Ansatz

$$\psi = e^{-k\frac{s}{2}} e^{c_1\frac{u}{2}} \tag{12}$$

entsprechende zweidimensionale Eigenwertproblem in s und u. Das bei Variation von k und c_1 erhaltene Minimum liegt bei

$$\left.\begin{aligned} k &= 0{,}93, \quad c_1 = 0{,}13 \\ \lambda &= -1{,}4448 \end{aligned}\right\} \tag{12a}$$

und hat den Wert

als Zeichen dafür, daß u einen bedeutend größeren Einfluß auf den Eigenwert hat als t.

Die Eigenfunktion des dreidimensionalen Problems setzen wir nun in der Form

$$\psi = e^{-k\frac{s}{2}} \mathfrak{Cof}\, c\frac{t}{2}\, e^{c_1\frac{u}{2}} \tag{13}$$

an und bestimmen wieder die Konstanten mit Hilfe der Minimumbedingung. Man erhält bei

$$\left.\begin{aligned} k = 0{,}908, \quad c = 0{,}21, \quad c_1 = 0{,}10, \\ \lambda = -1{,}4497. \end{aligned}\right\} \tag{13a}$$

Die genaue Ausführung der Rechnungen gebe ich hier nicht, da sie ziemlich uninteressant sind und da bei Ortho-Helium uns ähnliche Rechnungen begegnen werden.

Bei meinen früheren Rechnungen konnte ich erst in der elften Näherung den Wert $\lambda = -1{,}4496$ erhalten; hier läßt sich mit einem einfachen analytischen Ausdruck schon in der dritten Näherung ein noch besserer Wert finden, ja man könnte ihn wegen der einfachen Gestalt der Eigenfunktion als eine erste Näherung betrachten. Es tritt also der Vorteil bei der Wahl von $u = r_{12}$ als unabhängige Variable deutlich hervor.

Ich sollte vermuten, daß bei dieser Lösung praktisch eine Grenze erreicht ist für Funktionen, die man in der Form $\psi = S(s)\,T(t)\,U(u)$ darstellen kann. Daß man bei diesem Ansatz den exakten Eigenwert nicht erreichen kann, ist nicht merkwürdig, denn die Differentialgleichung ist ja nicht separierbar, und man muß daher die exakte Eigenfunktion irgendwie additiv zusammensetzen

Wir werden sogleich auf eine sinngemäße Verallgemeinerung der Funktion (13) geführt, wenn wir die Exponentialfunktion in s beibehalten, dagegen die beiden letzten Faktoren in eine Reihe entwickelt denken. Die Reihe enthält sämtliche Potenzen von u, die geraden Potenzen von t plus Produktglieder. Die Exponentialfunktion sorgt dafür, daß die Funktion im Unendlichen verschwindet. Soll aber eine solche Darstellung für jede Funktion gültig sein, so muß man auch Potenzen von s in der Reihenentwicklung mitnehmen. Als endliche Form der Eigenfunktion setzen wir daher

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \varphi(ks, kt, ku), \\ \varphi &= e^{-\frac{s}{2}} P(s,t,u), \\ P &= \sum_{n,l,m=0}^{\infty} c_{n,2l,m}\, s^n t^{2l} u^m. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Um die Rechnungen bequemer zu machen, sind hier sämtliche Argumente mit der Konstante k multipliziert, welches nur eine Modifizierung der Längeneinheit oder eine „Streckung des Grundgebiets" bedeutet. Mit diesem Ansatz gehen wir in das Variationsproblem Gleichung (8) ein und erhalten, indem wir jetzt von jeder Normierung der Funktion φ absehen, das gewöhnliche Minimumproblem in den Koeffizienten $c_{n,2l,m}$ und k:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{k^2 M - kL}{N} = \text{Min} = \lambda, \\ &M = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \Big\{ u(s^2-t^2)\Big[\Big(\frac{\partial\varphi}{\partial s}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial\varphi}{\partial t}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial\varphi}{\partial u}\Big)^2\Big] \\ &\quad + 2s(u^2-t^2)\frac{\partial\varphi}{\partial s}\frac{\partial\varphi}{\partial u} + 2t(s^2-u^2)\frac{\partial\varphi}{\partial t}\frac{\partial\varphi}{\partial u}\Big\}, \\ &L = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \Big(2su - \frac{s^2-t^2}{4}\Big)\varphi^2, \\ &N = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt\, u(s^2-t^2)\varphi^2, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

denn M, L und N sind ja quadratische Formen in den Koeffizienten $c_{n,2l,m}$. Die Größe k kann man sogleich mit Hilfe der Minimumforderung eliminieren und man erhält statt (15) das Minimumproblem

$$-\frac{L^2}{4MN} = \text{Min} = \lambda. \tag{16}$$

Die nötigen Integrationen sind hier, wenigstens bei den ersten Gliedern in der Entwicklung von P, besonders einfach (von Reihenentwicklungen wie früher bei $\frac{1}{r_{12}}$ ist keine Rede mehr). Es treten nur Integrale vom Typus

$$\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \, . \, e^{-s} s^p t^q u^r = \frac{(p+r+q+2)!}{(q+1)(r+q+2)} \tag{17}$$

auf.

Der Übersichtlichkeit halber begnügen wir uns zunächst mit der dritten Näherung, die wir bei $c_{000} = 1$ und mit etwas anderen Bezeichnungen schreiben:

$$\varphi = e^{-\frac{s}{2}}(1 + c_1 u + c_2 t^2). \tag{18}$$

Die Rechnungen sind hier so einfach, daß sie von jedermann in kurzer Zeit wiederholt werden können. Man erhält:

$$\left.\begin{aligned} M &= 8 + 50\,c_1 + 96\,c_2 \\ &\quad + 128\,c_1^2 + 584\,c_1 c_2 \\ &\quad + 1920\,c_2^2, \end{aligned}\right. \qquad \left.\begin{aligned} L &= 13{,}5 + 104\,c_1 + 174\,c_2 \\ &\quad + 253\,c_1^2 + 1024\,c_1 c_2 \\ &\quad + 2148\,c_2^2, \end{aligned}\right.$$

$$N = 4 + 35\,c_1 + 48\,c_2 + 96\,c_1^2 + 308\,c_1 c_2 + 576\,c_2^2. \tag{19}$$

Das Minimum läßt sich in gewöhnlicher Weise ermitteln, indem wir den Logarithmus des Ausdrucks (16) nach c_1 und c_2 differenzieren. Es ergibt sich die Bedingung

$$\frac{2}{L}\frac{\partial L}{\partial c_1} - \frac{1}{M}\frac{\partial M}{\partial c_1} - \frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial c_1} = 0 \tag{20}$$

und eine entsprechende Gleichung. Man findet ohne wesentliche Mühe, daß das Minimum ungefähr bei $c_1 = 0{,}08$, $c_2 = 0{,}01$ liegen muß. Für diese Werte errechnet man dann leicht

$$\left.\begin{aligned} M = 14{,}4384, \quad L = 26{,}2132, \quad N = 8{,}1984, \\ \lambda = -1{,}451\,22. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Die dritte Näherung erscheint also hier um etwa 0,0015 verbessert gegenüber der Produktdarstellung (13). In den zweiten Näherungen erhält man dagegen bei $c_1 = 0$, $c_2 = 0{,}0124$, $\lambda = -1{,}4384$ eine Verbesserung von 0,0007 gegen (11a), bzw. bei $c_2 = 0$, $c_1 = 0{,}1$, $\lambda = -1{,}4456$ eine Verbesserung von 0,0008 gegen (12a). Die beiden

Verbesserungen addieren sich also praktisch in der dritten Näherung zu $0{,}0007 + 0{,}0008 = 0{,}0015$. Es tritt also hier die größere Schmiegsamkeit der additiv zusammengesetzten Funktion (18) deutlich hervor.

Von nun an wird die Änderung des Eigenwerts bei Heranziehung neuer Glieder sehr klein, und ich habe viel herumrechnen müssen, um einen weiteren Vorstoß zu machen. Es ergab sich zum Schluß, daß die nächstwichtigsten Glieder die folgenden waren:

$$s,\ s^2 \text{ und } u^2,$$

die zusammen einen Beitrag von etwa 0,0004 liefern. Der Einfluß des wichtigsten Produktgliedes ut^2 ist möglicherweise von derselben Größenordnung, übersteigt jedoch jedenfalls nicht 0,0001. Weitere Glieder werden einzeln in der vierten Dezimale sicher nicht merklich, wahrscheinlich kaum in der fünften.

Beschränken wir uns also auf die Näherung

$$\varphi = e^{-\frac{s}{2}}(c_0 + c_1 u + c_2 t^2 + c_3 s + c_4 s^2 + c_5 u^2), \tag{22}$$

so erhalten wir beim Einsetzen in (15), nach Ausführung der nötigen Integrationen,

$$\left.\begin{aligned}
M = {} & c_0(8c_0 + 50c_1 + 96c_2 + 64c_3 + 288c_4 + 192c_5) \\
& + c_1(128c_1 + 584c_2 + 270c_3 + 1600c_4 + 1400c_5) \\
& + c_2(1920c_2 + 576c_3 + 3840c_4 + 3840c_5) \\
& + c_3(176c_3 + 2112c_4 + 1344c_5) \\
& + c_4(8064c_4 + 9984c_5) \\
& + 4992c_5^2, \\
L = {} & c_0(13{,}5c_0 + 104c_1 + 174c_2 + 135c_3 + 810c_4 + 506c_5) \\
& + c_1(253c_1 + 1024c_2 + 624c_3 + 4368c_4 + 2976c_5) \\
& + c_2(2148c_2 + 1218c_3 + 9744c_4 + 7064c_5) \\
& + c_3(405c_3 + 5670c_4 + 3542c_5) \\
& + c_4(22\,680c_4 + 28\,336c_5) \\
& + 10\,260c_5^2, \\
N = {} & c_0(4c_0 + 35c_1 + 48c_2 + 48c_3 + 336c_4 + 192c_5) \\
& + c_1(96c_1 + 308c_2 + 245c_3 + 1960c_4 + 1260c_5) \\
& + c_2(576c_2 + 384c_3 + 3456c_4 + 2304c_5) \\
& + c_3(168c_3 + 2688c_4 + 1536c_5) \\
& + c_4(12\,096c_4 + 13\,824c_5) \\
& + 4\,800c_5^2.
\end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Hier ist der Koeffizient c_0 wieder eingeführt, der aber beliebig, z. B. gleich 1, gewählt werden kann. Würden wir nun von der Gleichung (16) ausgehen, so würde die Bestimmung des Minimums nach (20) zu schwierig werden. Wir gehen daher auf Gleichung (15) zurück, die wir in der Form

$$N\lambda = k^2 M - kL \tag{15a}$$

schreiben. Differenzieren wir nach $c_0, c_1, \ldots$ und bemerken, daß das Minimum durch $\frac{\partial \lambda}{\partial c_0} = 0, \frac{\partial \lambda}{\partial c_1} = 0, \ldots$ bestimmt ist, so erhalten wir zur Ermittlung der Koeffizienten $c_0, c_1, \ldots$ die linearen homogenen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \lambda \frac{\partial N}{\partial c_0} - k^2 \frac{\partial M}{\partial c_0} + k \frac{\partial L}{\partial c_0} &= 0, \\ \lambda \frac{\partial N}{\partial c_1} - k^2 \frac{\partial M}{\partial c_1} + k \frac{\partial L}{\partial c_1} &= 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Als Bedingung der Lösbarkeit erhält man eine Determinantengleichung sechsten Grades, deren tiefste Wurzel unser gesuchter Eigenwert ist. Setzt man diesen Wert in (24) ein, so lassen sich dann die entsprechenden Koeffizienten bestimmen. Zuerst muß man aber k geeignet wählen. Nun entspricht das Resultat (21) ungefähr dem Werte $k = 0{,}91$ wegen $k = \frac{L}{2M}$. Wir wählen also diesen Wert und erhalten mit einer Genauigkeit von vier Dezimalen

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= -1{,}4516, \\ c_1 = 0{,}0972, \quad c_2 &= 0{,}0097, \quad c_3 = -0{,}0277, \\ c_4 = 0{,}0025, \quad c_5 &= -0{,}0024, \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

indem c_0 willkürlich gleich Eins gesetzt ist. Um das Resultat zu kontrollieren, setzen wir die Werte in Gleichung (16) ein und können dann wegen der direkten Rechnung auch die fünfte Dezimale von λ angeben. Es ergibt sich, indem man zuerst die Werte

$$M = 13{,}49979, \quad L = 24{,}54166, \quad N = 7{,}68365 \tag{26}$$

berechnet,

$$\lambda = -1{,}45162 \quad \text{bzw.} \quad E = -1{,}45162\,Rh \tag{26a}$$

gegen den experimetellen Wert

$$E = -1{,}45175\,Rh.$$

Der Unterschied beträgt nur $0{,}09\,{}^0/_{00}$ des ganzen Termwertes, und die Übereinstimmung liegt also praktisch innerhalb des Gebiets der Feinstruktur.

Der Grundterm von Ortho-Helium. Wir wollen nun versuchen, auch den Grundterm des Eigenwertproblems (8) mit der Randbedingung $\psi = 0$ bei $\beta = 0$, d. h. den tiefsten Term von Ortho-Helium zu berechnen. Es lautet die exakte Eigenfunktion des ungestörten Problems [beim Streichen des Störungsgliedes $\frac{1}{2r_{12}}$ Gleichung (5) bzw. $\frac{s^2 - t^2}{4}$ Gleichung (8)]:

$$\left.\begin{aligned} \psi &= e^{-\frac{r_2}{2}-\frac{r_1}{4}}\left(2-\frac{r_1}{2}\right) - e^{-\frac{r_1}{2}-\frac{r_2}{4}}\left(2-\frac{r_2}{2}\right) \\ &= e^{-\frac{3}{8}s}\left(\frac{s}{2}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{t}{8} + \frac{t}{2}\,\mathfrak{Cof}\,\frac{t}{8} - 4\,\mathfrak{Sin}\,\frac{t}{8}\right), \\ \mathfrak{Sin}\,x &= \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \qquad \mathfrak{Cof}\,x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Wegen der Ungleichung

$$x\,\mathfrak{Cof}\,x > \mathfrak{Sin}\,x, \text{ wenn } x > 0,$$

erkennt man, daß diese Funktion ausschließlich positiv ist, außer für $t = 0$, wo die Funktion entsprechend den Randbedingungen gleich Null ist. Sie hat also als erste Lösung unseres spezielleren Problems keinen Knoten (als zweite Lösung des ganzen He-Problems hat sie dagegen den einen Knoten $t = 0$ bzw. $r_1 = r_2$), wie es schon aus allgemeinen Sätzen folgt. Man könnte nun daran denken, die Methode der „Variation der Argumente" auf die Funktion der linken Seite von (27) anzuwenden und also die Funktion

$$\psi = e^{-\frac{c_1 r_2}{2}-\frac{c_2 r_1}{4}}\left(2-\frac{c_2 r_1}{2}\right) - e^{-\frac{c_1 r_1}{2}-\frac{c_2 r_2}{4}}\left(2-\frac{c_2 r_2}{2}\right) \tag{28}$$

als erste Näherung heranzuziehen. Entsprechend den physikalischen Verhältnissen, reduzierter Kernwirkung auf das äußere Elektron, müßte dann c_2 von der Größenordnung $^1/_2$, c_1 von der Größenordnung 1 sein. Unglücklicherweise treten, wenn $c_2 < c_1$, bei kleinen Werten von s und t falsche Knotenlinien auf, die Funktion ist nicht ausschließlich positiv. Die Rechnungen ergeben daher nur mäßig gute Näherungswerte. In der Funktion der rechten Seite aber können wir die Argumente s und t in dieser Weise variieren, ohne auf solche Schwierigkeiten zu stoßen, nur

ist dann die physikalische Interpretierung nicht so einfach. Wir begnügen uns aber hier mit etwas einfacheren Rechnungen. Das Hauptglied der Funktion (27) ist nämlich das erste Glied, denn das zweite und das dritte heben sich in nullter Näherung gegeneinander auf. In der Tat erhalten wir, wenn wir $\mathfrak{Sin}\,\frac{t}{8}$ vor die Klammer setzen, die Reihenentwicklung

$$\psi = e^{-\frac{3}{8}s}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{t}{8}\left(\frac{s}{2}+\frac{t^2}{48}+\cdots\right). \tag{29}$$

Wir dürfen daher erwarten, daß das erste Glied die wesentlichsten Züge der Eigenfunktion beschreibt, denn die höheren Potenzen in t machen sich bei kleinen und mäßigen Werten von t weniger bemerkbar. Um jedoch eine Kontrolle zu haben, behandeln wir gleichzeitig das gestörte und das ungestörte Problem.

Der tiefste Term von Ortho-Helium* entspricht der Wellenzahl 38455 cm^{-1} und hat also in $4\,Rh$ gemessen bei Hinzufügung der Energie des Ions den Wert

$$\lambda = -1{,}0876. \tag{30}$$

Der entsprechende Eigenwert des (künstlichen) ungestörten Problems ist

$$\lambda = -1{,}25. \tag{30a}$$

Nimmt man einfach das erste Glied in ungeänderter Form als erste Näherung, so erhält man, wie aus den später folgenden Rechnungen leicht zu verifizieren ist, die Näherungswerte

$$\lambda = -1{,}0397 \quad \text{bzw.} \quad \lambda = -1{,}2393. \tag{30b}$$

Die Übereinstimmung ist also noch sehr schlecht, besonders beim gestörten Problem. Wir gehen aber ruhig weiter und versuchen eine „Variation der Argumente", d. h. wir setzen die Funktion in der Form an:

$$\left.\begin{aligned}\psi &= \varphi\,(k\,s,\ k\,t)\\ \varphi &= e^{-\frac{s}{2}}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{c}{2}\,t\,.\,s.\end{aligned}\right\} \tag{31}$$

* Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl. Bd. II, S. 852, 1923.

Nach Einsetzen in (8) und Ausführung der nötigen Integrationen erhält man folgenden Ausdruck für den Eigenwert λ:

$$\left.\begin{aligned}\lambda &= \left\{2(1+c^2)+\frac{336}{N}c^2-\frac{6A_4+10A_3+12A_2+12A_1}{N}\right\}k^2\\ &\quad -\frac{(12A_5+21A_4+27A_3+30A_2+30A_1)-\left(\frac{3}{2}A_4+\frac{15}{4}A_3+6A_2+\frac{15}{2}A_1\right)}{N}k,\\ N &= \frac{1}{8}(24A_5+54A_4+78A_3+90A_2+90A_1),\\ A_1 &= \frac{1}{1-c}+\frac{1}{1+c}-2, \qquad A_2=\frac{1}{(1-c)^2}+\frac{1}{(1+c)^2}-2, \ldots\end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Dabei stammt das Glied $\frac{3}{2}A_4+\frac{15}{4}A_3+6A_2+\frac{15}{2}A_1$ von dem Störungsglied $\frac{1}{r_{12}}$ bzw. $\frac{1}{4}(s^2-t^2)$, und beim ungestörten Problem hat man nur dies Glied wegzulassen. In diesem Falle liegt das Minimum bei $c = 0{,}44$, $k = 0{,}7742$. Man findet

$$\lambda = -1{,}2486, \tag{33}$$

also einen nur um 0,0014 zu hohen Wert. Der durch das Weglassen der höheren Potenzen von t entstandene Fehler läßt sich also in weitgehendem Maße durch Variation der Argumente kompensieren.

Berücksichtigt man dagegen die Störung, so liegt das Minimum bei $c = 0{,}60$, $k = 0{,}6870$ und man erhält den Wert

$$\lambda = -1{,}0855. \tag{34}$$

Gegen den experimentellen Wert liegt dieser also um einen Betrag von 0,0021 zu hoch. Wir sehen also, wie schon solche einfachen Rechnungen auf eine absolute Übereinstimmung hindeuten.

Um die Eigenfunktion richtig darstellen zu können, müßte man natürlich in (31) s durch ein Polynom

$$P = \sum_{n,\,l,\,m=0}^{\infty} s^n t^{2l} u^m \tag{35}$$

ersetzen. Das nächstwichtigste Glied wäre dann nach (29) die Potenz t^2, und ich sollte vermuten, daß man beim ungestörten Problem damit praktisch den Wert $-1{,}25$ erreichen würde. Beim gestörten Problem sind daneben auch andere Glieder als die Potenzen von t möglicherweise von einiger Bedeutung, besonders die Glieder in u. Trotz der zweifellos

überwiegenden Bedeutung des Gliedes t^2 habe ich es daher für wichtiger gehalten, zuerst den Einfluß der Koordinate $u = r_{12}$ zu berücksichtigen. Ich mache also statt (31) den Ansatz

$$\varphi = e^{-\frac{s}{2}} \mathfrak{Sin} \frac{c}{2} t\,(s + c_1 u). \tag{36}$$

Man erhält beim Ausrechnen eine etwas umständliche Formel, die ich indessen doch der Vollständigkeit halber hinschreibe:

$$\left.\begin{aligned}
\lambda = &\Big\{2(1+c^2) + \frac{1}{N}\Big[(336 + 490c_1 + 192c_1^2)c^2 \\
&- (6A_4 + 10A_3 + 12A_2 + 12A_1) \\
&- (9A_4 + 14A_3 + 16A_2 + 16A_1)c_1 \\
&- (3A_4 + 4A_3 + 4{,}5A_2 + 4{,}5A_1)c_1^2 + (3B_4 + 5B_3 + 4B_2)cc_1 \\
&+ \Big(3B_4 + 3B_3 + \frac{3}{2}B_2\Big)cc_1^2\Big]\Big\}k^2 \\
&+ \frac{1}{N}\Big\{(12A_5 + 21A_4 + 27A_3 + 30A_2 + 30A_1) \\
&+ (12A_5 + 18A_4 + 20A_3 + 20A_2 + 20A_1)2c_1 \\
&+ (12A_5 + 15A_4 + 15A_3 + 15A_2 + 15A_1)c_1^2 \\
&- \Big[\Big(\frac{3}{2}A_4 + \frac{15}{4}A_3 + 6A_2 + \frac{15}{2}A_1\Big) \\
&+ \Big(\frac{3}{2}A_4 + 3A_3 + \frac{15}{4}A_2 + \frac{15}{4}A_1\Big)2c_1 \\
&+ \Big(\frac{3}{2}A_4 + \frac{9}{4}A_3 + \frac{5}{2}A_2 + \frac{5}{2}A_1\Big)c_1^2\Big]\Big\}k, \\
N = &\frac{1}{8}\{(24A_5 + 54A_4 + 78A_3 + 90A_2 + 90A_1) \\
&+ (24A_5 + 45A_4 + 56A_3 + 60A_2 + 60A_1)2c_1 \\
&+ (24A_5 + 36A_4 + 42A_3 + 45A_2 + 45A_1)c_1^2\}, \\
B_1 = &\frac{1}{1-c} - \frac{1}{1+c}, \quad B_2 = \frac{1}{(1-c)^2} - \frac{1}{(1+c)^2}, \cdots
\end{aligned}\right\} \tag{37}$$

$A_1, A_2, \ldots$ haben die frühere Bedeutung. Die eckige Klammer $\Big[\Big(\frac{3}{2}A_4 + \cdots\Big) + \cdots\Big]$ stammt von dem Störungsglied. Wir finden, wie zu erwarten ist, daß der beim ungestörten Problem erhaltene Wert sich durch diesen Ansatz nicht merkbar verbessern läßt. Beim gestörten

Problem dagegen finden wir, indem wir den Wert $c = 0{,}6$ festhalten, daß das Minimum bei $c_1 = 0{,}2$, $k = 0{,}6800$ liegt. Es wird dann

$$\lambda = -1{,}0862. \tag{38}$$

Der Unterschied zwischen dem berechneten und beobachteten Wert ist nun 0,0014, also genau derselbe wie beim ungestörten Problem zwischen dem nach demselben Verfahren erhaltenen und dem theoretisch exakten Eigenwert.

Trotzdem ich ziemlich überzeugt bin, daß das Heranziehen des Gliedes t^2 die noch vorhandene Differenz auf eine ganz andere Größenordnung herabdrücken würde*, habe ich vorläufig die etwas mühsamen Rechnungen nicht weitergeführt, da ich glaube, daß die Übereinstimmung praktisch schon gesichert ist. Die Güte der Näherung beurteilt man am

---

* Zusatz bei der Korrektur. Nach dem Absenden des Manuskripts habe ich die dem Ansatz

$$\psi = \varphi(ks, kt), \quad \varphi = e^{-\frac{s}{2}} \operatorname{Sin} \frac{c}{2} t (s + c_2 t^2)$$

entsprechenden Rechnungen durchgeführt. Man erhält für λ eine der Gl. (37) ähnliche Formel. Vernachlässigt man das Störungsglied, so ergibt sich das Minimum $\lambda = -1{,}2499$ bei $k = 0{,}7514$, $c = \frac{1}{3}$, $c_2 = 0{,}045$, entsprechend der Näherungslösung

$$\psi = e^{-0{,}3757\, s} \operatorname{Sin} 0{,}1252\, t \,.\, (s + 0{,}0338\, t^2),$$

während die entsprechende Entwicklung der exakten Eigenfunktion lautet:

$$\psi = e^{-\frac{3}{8} s} \operatorname{Sin} \frac{1}{8} t \,.\, \left(s + \frac{t^2}{24} - \frac{t^4}{23\,040} + \frac{t^6}{15\,482\,280} + \cdots\right).$$

Berücksichtigt man dagegen die Störung, so liegt das Minimum ungefähr bei $k = 0{,}6521$, $c = \frac{4}{9}$, $c_2 = 0{,}1$. Für diese Werte findet man

$$\lambda = -1{,}0871,$$

also eine Verbesserung um 0,0016 gegen die erste Näherung. Nun ist die entsprechende Verbesserung bei Berücksichtigung des Gliedes $c_1 u$ [siehe (34) und (38)] gleich 0,0007. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der beiden Glieder $c_1 u$ und $c_2 t^2$ addieren sich in der ersten Näherung ihre Beiträge. Doch ist, wie die Erfahrung lehrt, die Änderung des Eigenwertes gewöhnlich etwas kleiner als die Summe der einzelnen Änderungen. Die Durchrechnung der dritten Näherung müßte also sicher einen zwischen $-1{,}0871$ und $-1{,}0878$ liegenden Näherungswert für λ ergeben, und dieser müßte wahrscheinlich ungefähr von derselben Genauigkeit sein wie der beim ungestörten Problem erhaltene Näherungswert. Wir sehen hieraus deutlich, daß $-1{,}0876$ eine höchstwahrscheinliche Konvergenzgrenze unserer Näherungswerte ist. Der oben erhaltene Wert $-1{,}0871$ entspricht der effektiven Quantenzahl $n^* = 1{,}694$, und wir erhalten daher schon in dieser zweiten Näherung mit einer Genauigkeit bis auf zwei Dezimalen die richtige Rydbergkorrektion, $\delta = -0{,}31$.

besten beim Vergleich der Rydbergkorrektionen oder der effektiven Quantenzahlen. Wir ziehen also die Energie des He-Ions ab und schreiben die „Energie des Leuchtelektrons" in der Form

$$E = -\frac{Rh}{n^{*2}}. \tag{39}$$

Man erhält dann nach den Berechnungen

$$n^* = 1{,}70, \tag{39a}$$

gegen den experimentellen Wert

$$n^* = 1{,}69. \tag{39b}$$

Wir merken uns den geringen Einfluß der Koordinate $u = r_{12}$ auf den Eigenwert beim Ortho-Helium, im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Par-Helium. Dies ist durchaus verständlich. Denn bei $t = 0$, also auch bei $u = 0$ wird die Eigenfunktion wegen der Antisymmetrie gleich Null. Dadurch ist dem Streben der beiden Elektronen, sich möglichst weit voneinander zu entfernen, schon in weitgehendem Maße Rechnung getragen.

Massenkorrektion bei Helium. Bis jetzt haben wir keine Rücksicht auf die Mitbewegung des Kerns genommen. Es zeigt sich aber, daß dessen Berücksichtigung keine ernsten Schwierigkeiten bereitet. In den rationellen Einheiten Gleichung (1) lautet die vollständige Schrödingergleichung:

$$\frac{m}{m_{\mathrm{He}}}\Delta_k\psi + \Delta_1\psi + \Delta_2\psi + \left(\frac{\lambda}{4} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{2r_{12}}\right)\psi = 0, \tag{40}$$

die also nun neundimensional ist. Δ_k bezieht sich auf die Koordinaten X, Y und Z des Kerns. Wir können auch hier die Berechnung der s-Terme auf die Lösung eines dreidimensionalen Eigenwertproblems in den unabhängigen Variablen r_1, r_2, r_{12} reduzieren. Die anderen sechs Variablen können die drei Schwerpunktskoordinaten und drei, das Dreieck $(r_1\ r_2\ r_{12})$ orientierende Winkel sein. Da jeder Punkt im Raume für den Schwerpunkt gleich wahrscheinlich ist, und ebenfalls jede Orientierung des Dreiecks, so darf man also die Unabhängigkeit der Eigenfunktion von diesen sechs Variablen voraussetzen und den Ansatz machen:

$$\left.\begin{gathered}\psi = \psi(r_1, r_2, r_{12}) \\ r_1^2 = (X-x_1)^2 + (Y-y_1)^2 + (Z-z_1)^2,\ r_2^2 = (X-x_2)^2 + (Y-y_2)^2 + (Z-z_2)^2, \\ r_{12}^2 = (x_2-x_1)^2 + (y_2-y_1)^2 + (z_2-z_1)^2.\end{gathered}\right\} \tag{41}$$

Wir erhalten genau die Gleichung (5), nur mit dem Zusatzgliede

$$\frac{m}{m_{\mathrm{He}}} \Delta_k \psi = \frac{m}{m_{\mathrm{He}}} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial r_2} + \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2}{r_1 r_2} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_2} \right]. \quad (42)$$

Dieser Ausdruck wird auch nach Multiplikation mit $r_1 r_2 r_{12}$ selbstadjungiert, und wir finden somit in dem Variationsproblem (6) das Zusatzglied

$$\frac{m}{m_{\mathrm{He}}} \left\{ r_1 r_2 r_{12} \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial r_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_2} \right)^2 \right] + r_{12} (r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2) \frac{\partial \psi}{\partial r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_2} \right|, \quad (43)$$

in dem Integranden bzw. in dem Variationsproblem (8) das Zusatzglied

$$\frac{m}{m_{\mathrm{He}}} \left\{ u (s^2 - t^2) \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 \right] + u (s^2 + t^2 - 2u^2) \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 - \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 \right] \right|_{\int}. \quad (44)$$

Vernachlässigen wir in erster Näherung die Abhängigkeit der Eigenfunktion ψ von der Variablen $u = r_{12}$, so können wir über $u = r_{12}$ integrieren. Dann verschwindet das letzte Glied in (43) und (44), sowie natürlich die Ableitung $\frac{\partial \psi}{\partial u} = \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}}$ in (6) und (8). Aus dem so erhaltenen zweidimensionalen Variationsproblem leiten wir die Differentialgleichung ab:

$$\left(1 + \frac{m}{m_{\mathrm{He}}}\right) \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial r_2} \right] + \left(\frac{\lambda}{4} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{r_1 + r_2 - |r_2 - r_1|}{4 r_1 r_2} \right) \psi = 0. \quad (45)$$

Setzen wir hier

$$\left. \begin{aligned} \psi(r_1, r_2) &= \varphi(r_1', r_2'), \\ r_1 = \left(1 + \frac{m}{m_{\mathrm{He}}}\right) r_1', \quad r_2 &= \left(1 + \frac{m}{m_{\mathrm{He}}}\right) r_2', \quad \left(1 + \frac{m}{m_{\mathrm{He}}}\right) \lambda = \lambda', \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

so erhalten wir für φ die Gleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_1'^2} + \frac{2}{r_1'} \frac{\partial \varphi}{\partial r_1'} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_2'^2} + \frac{2}{r_2'} \frac{\partial \varphi}{\partial r_2'} + \left(\frac{\lambda'}{4} + \frac{1}{r_1'} + \frac{1}{r_2'} - \frac{r_1' + r_2' - |r_2' - r_1'|}{r_1' r_2'} \right) \varphi = 0, \quad (47)$$

eine Gleichung von genau demselben Typus wie bei unendlich schwerem Kern. Die Energie wird

$$E = -4 R_\infty h \lambda = -\frac{4 R_\infty h \lambda'}{1 + \frac{m}{m_{\mathrm{He}}}} = -4 R_{\mathrm{He}} h \lambda'. \quad (48)$$

Solange wir uns also auf die Abhängigkeit der Eigenfunktion von r_1 und r_2 bzw. s und t beschränken, bedürfen die früheren Rechnungen keiner anderen Korrektion als des Ersetzens der Rydbergkonstante R_∞ durch die reduzierte Rydbergkonstante R_{He} des He-Ions. Die weiteren

Rechnungen lassen sich auch ohne wesentliche Schwierigkeiten korrigieren. Es kommt aber auch bei Berücksichtigung von $u = r_{12}$ abhängiger Glieder [vgl. (18) und (22)] praktisch dasselbe heraus. Demnach sind beim Vergleich der berechneten und beobachteten Werte die Terme nicht in R_∞ sondern in R_{He} zu messen. Beim Ortho-Helium macht sich dies in den gegebenen Dezimalen nicht bemerkbar, beim Par-Helium dagegen wird die Energie:

$$E = -1{,}45182 \,.\, 4\, R_{He}\, h,$$

die wir mit der berechneten Energie

$$E = -1{,}45162 \,.\, 4\, R_{He}\, h$$

zu vergleichen haben. Die Übereinstimmung wird also schlechter. Der Unterschied wird 0,14 Promille gegen früher 0,09 Promille. Es geht aber daraus deutlich hervor, wie die Übereinstimmung ins Gebiet der feineren Korrektionen gerückt ist. So würde die Relativitätskorrektion in entgegengesetzter Richtung wirken. Sie ist aber kleiner als die Massenkorrektion, z. B. beim He-Ion im Grundzustande ist das Verhältnis ungefähr wie 2 : 5.

Zusammenfassung. Die Energie des Heliums im Grundzustande ist nach einer neuen Methode berechnet, die nur die in dem Ausdruck für die potentielle Energie direkt vorkommenden metrischen Größen als Variable verwendet und sich deswegen durch eine äußerst schnelle Konvergenz auszeichnet. Der berechnete Wert unterscheidet sich von dem beobachteten nur um einen Betrag von der Größenordnung der Korrektion für die Kernbewegung und der relativistischen und magnetischen Korrektionen.

Bei Ortho-Helium ist die Genauigkeit nicht so weit getrieben, doch deutet der mit sehr einfachen Mitteln erhaltene tiefste Eigenwert auch hier entschieden auf eine absolute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert hin.

Oslo, Fysisk Institut, Februar 1929.

Leitfähigkeitsänderungen von Kupferoxydul.

Von **Hans Kost** in Bergen in Oberbayern.

(Eingegangen am 26. Februar 1929.)

Die mit der Polarität wechselnde Leitfähigkeit von Cu_2O bleibt auch dann erhalten, wenn man neben dem Mutterkupfer, als der einen, als zweite Elektrode ebenfalls Kupfer benutzt. Diese Kupferelektrode kann man auch durch Reduktion der bedeckenden CuO-Schicht erzeugen. Die unsymmetrische Leitfähigkeit der Cu_2O-Schicht tritt nicht auf, wenn sie dadurch aus dem Mutterkupfer gebildet wurde, daß man letzteres durch Stromdurchgang mit Wechselstrom erhitzt. Eine Ausnahme bildet die am stärksten erhitzte Mittelstelle des Kupferstreifens, die eine schwache Unsymmetrie zeigt. Aus den beiden Tatsachen wird geschlossen, daß die Cu_2O-Kristalle gerichtet aus dem Mutterkupfer herauswachsen und es diese Kristalle sind, die den Strom lieber in der einen, als der entgegengesetzten Richtung leiten. Ferner wird die Abhängigkeit der Stromstärke von der Temperatur in den Grenzen zwischen -20 bis $+100^0$ C bestimmt und der Kurvencharakter mitgeteilt.

Grondahl fand 1926*, daß eine bei hoher Temperatur oxydierte Kupferplatte einen unsymmetrischen Leiter für den elektrischen Strom bildet. Er untersuchte die Verhältnisse der Leitfähigkeit genauer und baute daraus Gleichrichtersäulen zusammen**, die Wechselstrom niederer Spannung von etwa 2 Volt pro Platte in Gleichstrom umwandeln und die heute auch in Deutschland von den Siemens-Schuckert-Werken fabriziert werden***. Der Liebenswürdigkeit dieser Firma verdanke ich, außer selbst hergestelltem, das im folgenden benutzte Versuchsmaterial.

Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, mehr Klarheit über die gerichtete Leitfähigkeit von Kristallen zu gewinnen, sie ist nicht abgeschlossen, soll vielmehr zu weiteren Versuchen anregen, denn nur solche fördern unsere Erfahrung über das Arbeiten der Natur zum Unterschied von Theorien, Logik oder mathematischen Gleichungen. Letztere sind notwendige, ausgezeichnete Werkzeuge, um falsche Schlüsse aufzudecken, sie dürfen aber nicht Selbstzweck werden, anstatt den Experimenten zu dienen, sonst versperren sie uns nur den Weg zu klarer Einsicht.

Erhitzt man einen Streifen Kupferblech, so bedeckt er sich zunächst mit einer Schicht CuO, darunter bilden sich Cu_2O-Kristalle, so daß eine Mischung beider entsteht, und erst bei höheren Temperaturen gegen

---

* L. O. Grondahl, Phys. Rev. **27**, 813, 1926.

** L. O. Grondahl, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **46**, 215, 1927.

*** O. Irion, Siemens ZS. **8**, 293, 1928.

1000° C bildet sich unter dem CuO eine reine Cu_2O-Schicht. Mißt man hierbei die Leitfähigkeit zwischen Mutterkupfer und einer gegen das CuO aufgepreßten Elektrode, so zeigt sich eine Leitfähigkeitsminderung in Richtung $Cu > Cu_2O$, im folgenden gekürzt mit Rückwärtsrichtung bezeichnet. Bekanntlich ist es gleichgültig, aus welchem Metall die gegengepreßte Elektrode besteht, ich verwandte Zinnfolie, die um einen weichen Karton gewickelt war, und stets bei Kristallwechsel erneuert wurde. Blei tut dieselben Dienste, wenn die Oberfläche blank ist, sonst werden die subtilen Messungen gestört.

Löst man bei einem solchen Streifen die CuO-Schicht ab, benutzt also nur Cu_2O, so ist das Verhältnis der Leitfähigkeiten in beiden Richtungen bedeutend erhöht, so daß das CuO die Rolle eines Vorschaltwiderstandes spielt*. Auch als Gegenelektrode für das Cu_2O kommt CuO nicht in Betracht, denn wie man unter dem Mikroskop erkennt, sitzt zwischen Cu_2O und CuO eine andere ockerfarbige Cu–O oder –H-Verbindung, an der bei mechanischer Abtrennung der CuO-Schicht eine große Zahl karminroter Cu_2O-Kristalle haften bleiben. Diese dünnen CuO-Schichten sind durchscheinend und zeigen bei 1000facher Vergrößerung eine große Regelmäßigkeit in der Verteilung der CuO-Kristalle in Maschenanordnung.

Anstatt nun diese beiden Schichten mechanisch oder chemisch vom Cu_2O zu trennen, reduzierte ich sie zu Cu und bekam wieder, wenn auch geschwächt, unsymmetrische Leitfähigkeit. Damit war schon wahrscheinlich, daß die verschiedene Leitfähigkeit im Cu_2O-Kristall selbst liegen muß, und zwar in Abhängigkeit der geometrischen Lage seiner Achsen, aber Gewißheit kann man erst bekommen, wenn man das Mutterkupfer von der Cu_2O-Schicht trennt. Dies gelang nun leider nicht. Als Ausweg wurden die Cu_2O-Schichten so dünn hergestellt, daß sie keine polaren Leitfähigkeitsunterschiede mehr zeigten, aber diese Methode kann nicht voll befriedigen, weil das Ausbleiben der Unterschiede auch andere Ursachen haben kann, als die geringere Dicke der Schichten.

Diese wurden nämlich nicht im elektrischen Ofen gewonnen, sondern die Kupferstreifen (etwa 18 mm breit) sind durch Wechselstrom von 50 $\sim$ direkt erhitzt worden. Dadurch sind natürlich die Bedingungen für das Entstehen der Cu_2O-Kristalle wesentlich geändert. Man bekommt ein regelmäßiges starkes Temperaturgefälle von der Mitte des Streifens nach seinen beiden Enden, wo er eingeklemmt ist. Entsprechend diesem

* Auch die Siemens-Schuckert-Werke benutzen nur die Cu_2O-Schicht bei ihren Gleichrichtern.

Temperaturgefälle ist die Bildung von Cu_2O nach den Enden stark abnehmend. Natürlich bedeckt eine CuO-Schicht den ganzen Kupferstreifen die man aber mechanisch oder chemisch abtrennen kann. Preßt man danach eine stumpfe Schneide als Elektrode gegen die Schicht, so ändert sich für beide Stromrichtungen das Widerstandsverhältnis nicht, und ers in der Mitte, also der heißesten Stelle, also größter Cu_2O-Dicke, beobachtet man das schwache Einsetzen unipolarer Leitfähigkeiten. Die Versuche lassen sich deshalb gut kontrollieren, weil sich die Cu_2O-Schicht auf beiden Seiten des Kupferstreifens gebildet hat und deshalb beide Seiten nach beiden Enden zu identische Werte zeigen müssen. Ich glaube daraus schließen zu dürfen, daß die Leitfähigkeitsunterschiede im Cu_2O-Kristall zu suchen sind und nicht in einer Grenzschicht, die doch für die ganze Streifenlänge unverändert bleibt. Natürlich kommt es hier auf dasselbe heraus, ob ich sage, daß der Kristall den elektrischen Strom lieber in der einen, als in der anderen Richtung leitet, oder ob ich von Elektronenaustrittsarbeit als Funktion der Achsrichtungen des Kristalls rede, denn was im Kristallinnern vorgeht, ist nicht bekannt. Leider sagen die Versuche nichts darüber, ob vielleicht die starken magnetischen Wechselfelder die Kristallsymmetrie gestört haben, und ob erst in gewissem Abstand vom Mutterkupfer Umbildungen stattgefunden haben.

Allgemeine Zahlenangaben über die Leitfähigkeit findet man in den unter ** und ***, S. 367, genannten Arbeiten. Es wäre zwecklos, sie hier zu wiederholen, zumal sie, abgesehen von der Verschiedenheit der Kristallschicht selbst, von zwei Faktoren wesentlich beeinflußt werden, einmal durch die Temperatur und dann durch den Gasgehalt der leitenden Schicht Schickt man nämlich durch diese einen Gleichstrom, so sieht man außer der polaren Verschiedenheit der Stromstärke, daß der Strom nicht in beiden Fällen konstant bleibt, sondern nach dem jeweiligen Einschalten bald steigt, bald fällt. Vermutlich rührt das von der Beteiligung von Gasionen an der Stromleitung her. Entgast man nämlich die Kristallschicht durch Erwärmung unter gleichzeitigem Stromdurchgang, so fallen diese Schwankungen fort und man bekommt eine reine Elektronenleitung, die erst im Vakuum vollkommen wird.

Bei starkem Gasgehalt dagegen hat man je nach Stromstärke und Temperatur mit einer dauernden Dissoziation der Moleküle und Polarisation an den Elektroden zu rechnen, die ungefähr folgendes Bild zeigen. Bei 20° C und 20 mA Vorwärtsstrom tritt ein langsames Steigen der Stromstärke ein, d. h. Dissoziation von Molekülen, das begünstigt wird durch einen leichten Temperaturanstieg, der auf die Stromwärme zurückzuführen

ist. Kehrt man jetzt die Stromrichtung um, so erhält man einen hohen Stromstoß mit nachfolgendem steilen Abfall, hervorgerufen durch die zur Verfügung stehenden Ionen aus der ersten Richtung. Sind diese verbraucht, so stellt sich ein konstanter Endwert ein, denn neue Ionen bilden sich unter der geringen Rückstromrichtung nicht. Bei niederer Temperatur — 20° C dauert dieser Stromabfall über eine Stunde. Wechselt man nun wieder die Stromrichtung, so wiederholt sich dasselbe, nur dauert der Stromabfall entsprechend der größeren Stromstärke nur Sekunden (auch hier starke Abhängigkeit von der Temperatur), um dann einem Stromanstieg unter Neubildung von Ionen zu weichen.

Von größerem Interesse ist die Messung der Leitfähigkeitsänderungen mit der Temperatur nach der Entgasung der Kristallschicht. Sie wurden beobachtet im Gebiete von — 20 bis + 100° C bei Schichtspannungen von 0,127 bis 0,38 Volt, vorwiegend an dem Material der Siemens-Schuckert-Werke gemäß folgender Tabelle:

Temperaturen in °C.

Volt	— 20°	+ — 0°	+ 20°	40°	60°	80°	100°
	Rückwärtsstrom in Milliampere, $Cu > Cu_2O$						
0,128	0,0078	0,026	0,088	0,28	0,77	2,15	5,3
0,256	0,0138	0,0405	0,14	0,47	1,22	3,15	7,7
0,38	0,0195	0,055	0,195	0,58	1,57	3,95	9,65
	Vorwärtsstrom in Milliampere, $Cu_2O > Cu$						
0,128	0,135	0,4	1,4	3,93	9,8	22,3	39,5
0,256	2,6	9,2	20,8	40,4	76,5	113	148
0,38	15,6	—	—	—	—	—	295

Flächengröße der Cu_2O-Schicht = 763,4 qmm.

Der Kurvencharakter entspricht der Gleichung

$$i = a^t$$

(i = Stromstärke, t = Temperatur, $a \sim 1{,}27$). Zu i und t treten noch wechselnde Koeffizienten, auch wandert der Wert für $i = 0$ auf der Temperaturachse, weshalb ich von der Mitteilung der Zahlenfaktoren absehe. Bei Stromstärken über 0,15 mA kann man die Kurven auch durch die Hyperbelgleichung

$$i^m \cdot t^n = k$$

bestimmen, die aber bei kleinen Stromstärken versagt. Ich habe die Gleichung gebraucht, um unter Benutzung aller Kurvenwerte die gemeinsame

Asymptote zu finden bei 484° abs. Bei dieser Temperatur wäre also eventuell eine sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit zu erwarten. Solche Änderung kann man schon bei 100° C und 100 mA Vorwärtsstrom beobachten, indem die Leitfähigkeit allmählich sinkt und auch nach Tagen diesen Wert beibehält. Bei den schwächeren Rückströmen habe ich diese Erscheinung nicht bemerkt.

Durch den steilen Stromanstieg mit wachsender Temperatur oberhalb + 20° C läßt sich die Cu_2O-Schicht in Verbindung mit einem Milliamperemeter sehr gut zur Temperaturmessung verwenden ohne Anwendung der Brückenschaltung.

Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. III.

Von **B. Trumpy**, zurzeit in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1929.)

Es wird mit Hilfe der in einer früheren Arbeit gefundenen Eigenfunktionen des Lithiumatoms die Intensität des Grenzkontinuums der Lithiumhauptserie berechnet. Wie erwartet, nimmt $\frac{df}{dE}$ mit wachsendem Abstand von der Seriengrenze stetig ab. Die Summe $\sum_{kont} f$, die durch Planimetrieren der $\frac{df}{dE}$-Kurve bestimmt wird, hat den Wert 0,24.

1. In zwei früheren Arbeiten „Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom", I und II*, haben wir experimentelle und theoretische Resultate über das diskrete Li-Spektrum mitgeteilt. II gibt eine Berechnung der Absolutbeträge der Atomkonstanten a_{ki} und f_{ki} für die beiden ersten Hauptserienlinien des Lithiums. Die Dispersionskonstante f ergab sich zu 0,723 und 0,0642 für die Quantensprünge $2_1 - 2_2$ bzw. $2_1 - 3_2$, d. h. das Verhältnis $\frac{f_{2_1, 2_2}}{f_{2_1, 3_2}}$ hat ungefähr den Wert 11,3.

J. Hargreaves hat mir brieflich freundlichst einige Resultate einer theoretischen Arbeit über dasselbe Thema mitgeteilt. Er erhält für $n = 2$, $f = 0{,}700$ in guter Übereinstimmung mit unserem Werte 0,723. Jedoch findet er für $n = 3$ f sehr viel kleiner als wir, und zwar ist sein Wert von f für $n = 3$ kleiner als derjenige für $n = 4$. D. h. er erhält das recht überraschende Resultat, daß die Intensität der Linien innerhalb einer Serie mit wachsender Gliednummer zuerst abnimmt, dann zunimmt, um schließlich wieder abzunehmen. Dies scheint nicht im Einklang zu stehen mit unseren früheren Messungen über die Intensität in den Hauptserien des Natriums** und Lithiums***, bei denen immer eine stetig fallende Intensität der Linien mit wachsender Gliednummer gefunden wurde. Indessen haben wir in den beiden Serien nur die Linien von $n = 4$ nach wachsendem n gemessen und können deshalb nichts experimentell Sicheres über das Hargreavessche Resultat sagen. Die Frage scheint uns jedoch von solcher Bedeutung zu sein, daß wir hoffen, in kurzer Zeit entscheidende Experimente ausführen zu können.

---

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **44**, 575, 1927; **50**, 228, 1928.
** Derselbe, ebenda **44**, 575, 1927.
*** Derselbe, ebenda **34**, 715, 1925.

J. Hargreaves hat uns mitgeteilt, daß er das Atomfeld des Lithiums durch die Hartreesche Methode bestimmt hat. Wir haben das Feld nach der Methode der halben Quantenzahlen von Kramers berechnet, und vielleicht ist ein kleiner Unterschied in den angewandten Atomfeldern der Grund dafür, daß $f_{2_1, 2_2}$ von Hargreaves und uns nicht gleich groß herauskommt.

Wenn f für die ersten Linien bekannt ist, läßt sich mit Anwendung unserer früheren experimentellen Resultate und des Gesetzes $a_{kl} \sim \frac{1}{n^3} f$ für die übrigen Linien berechnen, und in dieser Weise haben wir $\sum_{\text{kont}} f$ — die dem kontinuierlichen Teil des Spektrums zugehörige Summe von f — angenähert berechnet. Es hat sich dabei der Wert

$$\sum_{\text{kont}} f = 0{,}171 \tag{1,1}$$

ergeben.

Früher hat Sugiura* $\sum_{\text{kont}} f$ für das Grenzkontinuum der Natriumhauptserie berechnet und hat den folgenden Wert gefunden:

$$\sum_{\text{kont}} f = 0{,}04. \tag{1,2}$$

In einer experimentellen Arbeit über die kontinuierliche Absorption im Natriumdampf haben wir den Verlauf des Absorptionskoeffizienten $C\frac{df}{dE}$ dieses Grenzkontinuums bestimmt und beim Vergleich der Versuchsresultate mit der Theorie eine recht gute qualitative Übereinstimmung gefunden. Eine streng quantitative Vergleichung war wegen der Unmöglichkeit, die kontinuierliche Absorption bis zum Ende zu verfolgen, nicht durchführbar. Auch ist die Elektronenzahl df pro dE im kontinuierlichen Gebiete von Na nicht bekannt, und unsere $C\frac{df}{dE}$-Kurve kann deshalb mit der Theorie nicht verglichen werden. Im folgenden haben wir versucht, die $\frac{df}{dE}$ für das Grenzkontinuum der Lithiumhauptserie zu berechnen und werden später die theoretischen Resultate mit neuen experimentellen Ergebnissen vergleichen.

2. Das kontinuierliche Grenzkontinuum der Lithiumhauptserie. Wenn man die Eigenfunktionen U_{nk} des diskreten Ausgangs-

* Y. Sugiura, Phil. Mag. 22, 495, 1927.

zustandes und die korrespondierende Eigenfunktion $U(E, \varrho)$ eines kleinen Bereiches dE des kontinuierlichen Gebietes kennt, erhält man für die Summe der Matrixamplituden den folgenden Ausdruck*:

$$d\sum(X^2 + Y^2 + Z^2) = a_0^2\,(k-1)\left[\int_0^\infty \varrho^3\, U_{nk}(\varrho)\, U(E,\varrho)\, d\varrho\right]^2 dE. \quad (2{,}1)$$

Unsere Aufgabe läuft darauf hinaus, die Größen $U_{nk}(\varrho)$ und $U(E, \varrho)$ für das Lithiumatom zu bestimmen und danach das Integral (2,1) zu berechnen.

Die Eigenfunktionen U_{nk} können leicht aus unseren R_{nk}-Kurven der Arbeit II** entnommen werden, jedoch muß man hier eine geeignete Normierung anbringen. Die Funktionen $U(E, \varrho)$ sind die Lösungen einer Schrödingergleichung, wenn der Energieparameter E positiv ist.

Nach Abspaltung der Kugelfunktionen kann die Schrödingersche Wellengleichung eines Einkörperproblems in die folgende Form gebracht werden:

$$\frac{d^2 R_{nk}}{d\varrho^2} + \left(A + \frac{B}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2}\right) R_{nk} = 0, \quad (2{,}2)$$

wo

$$\varrho = \frac{r}{a_H}, \quad a_H = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

und

$$R_{nk} = \varrho\, X_{nk}**.$$

A ist der Energieparameter:

$$A = E \quad \text{und} \quad C = -k(k-1).$$

B ist gegeben durch

$$B = \frac{2Q}{\varrho},$$

wo Q das Atomfeld als Funktion von ϱ ist. Q hat den Wert

$$Q = \frac{r^2}{e^2 a_H} V,$$

und B hat für Wasserstoff einfach den Wert 2. Für andere Atome kann Q entweder, wie es in II ausgeführt wurde, durch die Kramerssche Methode der halbzahligen Quantenzahlen oder durch die Hartreesche Methode des „self consistent" Feldes bestimmt werden. Q wird also für ein beliebiges Atom durch eine Kurve Q—ϱ gegeben, und aus dieser Kurve ist dann B für jeden bestimmten ϱ-Wert abzulesen.

---

* Y. Sugiura, Journ. d. phys. 8, 113, 1927.

** B. Trumpy, l. c.

Die Randbedingung der Gleichung (2,2) ist wie gewöhnlich die Forderung der Endlichkeit in den singulären Stellen $\varrho = 0$ und $\varrho = \infty$. Die determinierende Fundamentalgleichung wird in diesem Falle

$$\alpha(\alpha - 1) - k(k - 1) = 0$$

mit den Wurzeln

$$\alpha_1 = k,$$

$$\alpha_2 = 1 - k.$$

Wir setzen wie gewöhnlich

$$R = \varrho X = \varrho^{\alpha_1} G = \varrho^k G \tag{2,3}$$

und erhalten die Laplacesche Gleichung

$$G'' + \frac{2\alpha_1}{\varrho} G' + \left(A + \frac{B}{\varrho}\right) G = 0. \tag{2,4}$$

Wenn wir für B einen konstanten Wert annehmen, wie es z. B. für $\varrho > 1{,}5$ für das Lithiumatom der Fall ist, haben wir

$$B = \frac{2Q}{\varrho} = 2, \quad \varrho > 1{,}5,$$

und wir können die Lösungen von (2,4) im Komplexen darstellen durch das Integral

$$G = \int_L e^{z\varrho} (z - c_1)^{\gamma_1 - 1} (z - c_2)^{\gamma_2 - 1} \, dz \tag{2,5}$$

für einen Integrationsweg, wo

$$\int_L \frac{d}{dz} [e^{z\varrho} (z - c_1)^{\gamma_1} (z - c_2)^{\gamma_2}] \, dz = 0, \tag{2,6}$$

c_1 und c_2 sind die Wurzeln der Gleichung

$$Z^2 + E = 0, \tag{2,7}$$

d. h.

$$c_1 = +i\sqrt{E},$$

$$c_2 = -i\sqrt{E}$$

sind und

$$\gamma_1 = \frac{B + 2\alpha_1 i\sqrt{E}}{2i\sqrt{E}}, \qquad \gamma_2 = \frac{B - 2\alpha_1 i\sqrt{E}}{-2i\sqrt{E}},$$

oder für $k = 2$

$$\gamma_1 = 2 - \frac{iB}{2\sqrt{E}} \quad \text{und} \quad \gamma_2 = 2 + \frac{iB}{2\sqrt{E}}. \tag{2,8}$$

Wir erhalten dann für G (vgl. Fues*)

$$G(E,\varrho) = \frac{i\varrho}{2}\int_{-i\sqrt{E}}^{+i\sqrt{E}} e^{z\varrho}\left(z - i\sqrt{E}\right)^{1-\frac{iB}{2\sqrt{E}}}\left(z + i\sqrt{E}\right)^{1+\frac{iB}{2\sqrt{E}}} dz. \qquad (2,9)$$

Durch Multiplikation der Gleichung (9) mit einem Normierungsfaktor $\psi(E)$ bekommen wir die gesuchten Eigenwerte $U(\varrho, E)$.

Dieser Normierungsfaktor hat nach Fues die Form

$$\psi(E)^2 = \frac{2}{\pi}\frac{e^{\frac{3\pi B}{2\sqrt{E}}}}{(2\sqrt{E})^{2k-1}}\cdot\frac{\prod_{t=0}^{\infty}\left(1+\frac{1}{\frac{4E}{B^2}(t+k)^2}\right)}{(\Gamma(k))^2}, \qquad (2,10)$$

$$= \frac{e^{\frac{3\pi B}{2\sqrt{E}}}\left(e^{\frac{B\pi}{2\sqrt{E}}} - e^{-\frac{B\pi}{2\sqrt{E}}}\right)}{B\pi^2(2\sqrt{E})^{2k-2}\prod_{n=1}^{k-1}\left(1+\frac{B^2}{4En^2}\right)}. \qquad (2,11)$$

Mit bekannter $\psi(E)$ können wir jetzt die Gleichung (2,1) schreiben:

$$\frac{d}{dE}\sum(X^2+Y^2+Z^2)$$

$$= a_0^2(k-1)\left[\int_0^{\infty}\varrho^4 U_{nk}\psi(E)\frac{i}{2}\int_{-i\sqrt{E}}^{+i\sqrt{E}} e^{z\varrho}\left(z-i\sqrt{E}\right)^{1-\frac{iB}{2\sqrt{E}}}\left(z+i\sqrt{E}\right)^{+\frac{iB}{2\sqrt{E}}} dz\,d\varrho\right]^2. \qquad (2,12)$$

Da in diesem Integral U_{nk} bekannt, und zwar in unserem Falle gleich $\frac{R_{2_1}}{\varrho}$ unserer früheren Mitteilung II ist, können wir Integral (2,12) planimetrisch lösen, sofern das zweite Integral gelöst ist. Wir nennen dies Integral J und erhalten durch die Substitution $z = i\sqrt{E}\,.\,t$ J in reeller Form:

$$\frac{i}{2}J = -E^{3/2}e^{-\frac{B\pi}{2\sqrt{E}}}\int_0^1(1-t^2)\cos\left\{\sqrt{E}\varrho t + \frac{B}{2\sqrt{E}}\ln\frac{1+t}{1-t}\right\}dt. \qquad (2,13)$$

* E. Fues, l. c.

Weiter erhalten wir

$$\frac{d}{dE}\sum(X^2+Y^2+Z^2)=a_0^2\left[\int_0^\infty \varrho^3 R_{2_1}\left\{\frac{E^3\left(e^{\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}-1\right)}{4\pi^2 B\left(E+\frac{B^2}{4}\right)}\right\}^{1/2}\right.$$

$$\left.\cdot\int_0^1(1-t^2)\cos\left\{\sqrt{E}\varrho t+\frac{B}{2\sqrt{E}}\ln\frac{1+t}{1-t}\right\}dt\,d\varrho\right]^2. \qquad (2{,}14)$$

Dies Integral läßt sich jetzt planimetrisch auswerten, indem für einen bestimmten E-Wert zuerst das letzte Integral für verschiedene ϱ und B planimetrisch gelöst wird. Diese Lösungen werden mit den Faktoren $\varrho^3 R_{2_1}\left\{\frac{E^3\left(e^{\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}-1\right)}{4\pi^2 B\left(E+\frac{B^2}{4}\right)}\right\}^{1/2}$ multipliziert, und man erhält eine Kurve, die durch Planimetrieren das gesuchte Matrizenquadrat für den gewählten E-Wert gibt. Jedoch muß die Eigenfunktion des Ausgangszustandes zuerst normiert werden.

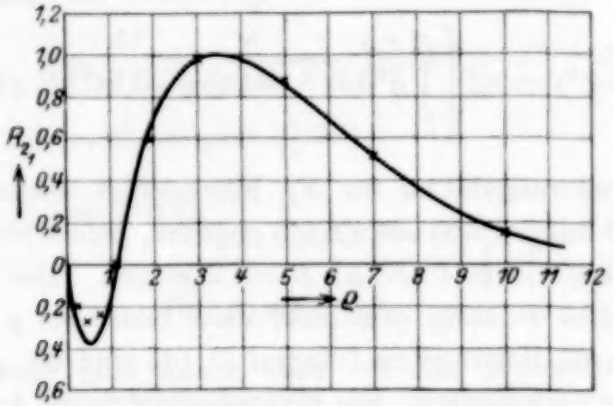


Fig. 1. Eigenfunktion des 2. Zustandes.

Dies ist eine ziemlich komplizierte Methode und ist mit einer mühevollen numerischen Arbeit verbunden; auch scheint diese Methode wegen des vielfachen Planimetrierens recht ungenau zu sein.

Wir haben darum einen anderen Weg eingeschlagen. Wir ersetzen die planimetrische Methode durch eine analytische dadurch, daß wir die Eigenfunktionskurve R_{2_1} durch eine Funktion von ϱ ersetzen, die möglichst genau die Kurve wiedergibt.

Wir bilden

$$f=a\,e^{-\sqrt{-A_{2_1}}\varrho}\,Q_{n+k-1}^{2k-1}\left(2\sqrt{-A_{2_1}}\varrho\right), \qquad (2{,}15)$$

wo A_{2_1} der Energieparameter des Ausgangszustandes 2_1 und Q_{n+k-1}^{2k-1} wie gewöhnlich die $(2k-1)$te Ableitung der $(n+k-1)$ten Laguerrefunktion ist.

Wegen der großen Wasserstoffähnlichkeit des Lithiums läßt sich X_{2_1} durch diesen Ausdruck ganz gut darstellen, nur eine Bestimmung von a und eine kleine Variation in den Koeffizienten der Laguerrefunktion und in A sind nötig, um einen Ausdruck zu bekommen, der ganz genau unsere $X_{2_1} = \frac{R_{2_1}}{\varrho}$-Kurve darstellt.

Wir können schreiben

$$R_{2_1} = \varrho X_{2_1} = a e^{-\sqrt{-A}\varrho} (b\varrho - 1)\varrho. \tag{2,16}$$

Mit $a = 1{,}30$, $A = 0{,}42$ und $b = 0{,}9$ werden unsere R_2-Kurven ganz gut wiedergegeben, wie aus der Fig. 1 hervorgeht. Hier ist unsere noch unnormierte R_{2_1}-Kurve aus der früheren Arbeit II eingetragen, und einige Punkte, die nach Formel (2,16) berechnet sind, sind zum Vergleich hinzugefügt. Die kleinen Abweichungen bei kleinen ϱ-Werten sind, wie die folgenden Überlegungen zeigen, ohne Bedeutung.

Setzen wir den Ansatz (2,16) in Gleichung (2,1) ein, so bekommen wir

$$\frac{d}{dE}\sum (X^2+Y^2+Z^2) = a_0^2 \left[\int_0^\infty \varrho^3 a e^{-\sqrt{-A}\varrho} (b\varrho - 1)\, U(E,\varrho)\, d\varrho\right]^2, \tag{2,17}$$

wo noch ein Normierungsfaktor für X_{2_1} hinzugefügt werden muß.

$U(E,\varrho)$ ist durch (2,9) und (2,11) gegeben, jedoch vereinfachen wir das Problem, indem wir in $U(E,\varrho)$ $B = 2$ setzen. Das Lithiumatomfeld zeigt, daß dies zulässig sein muß, denn schon bei $\varrho = 1{,}5$ hat B den Wert 2, und die Beiträge zu Integral (2,14) sind für $\varrho < 1{,}5$ gegen die übrigen zu vernachlässigen, wie eine planimetrische Auswertung des Integrals (2,14) zeigt.

Wir erhalten dann

$$\frac{d}{dE}\sum (X^2+Y^2+Z^2) = a_0^2 \left[\int_0^\infty a b \varrho^4 e^{-\sqrt{-A}\varrho} U(E,\varrho)\, d\varrho - \int_0^\infty a \varrho^3 e^{-\sqrt{-A}\varrho} U(E,\varrho)\, d\varrho\right]^2 \tag{2,18}$$

oder

$$\frac{1}{a_0^2}\frac{d}{dE}\sum (X^2+Y^2+Z^2) = a^2 [bU - V]^2 \tag{2,19}$$

mit

$$U = \int_0^\infty \varrho^5 e^{-\sqrt{-A}\varrho}\,\psi(E)\,\frac{i}{2}\int_{-i\sqrt{E}}^{+i\sqrt{E}} e^{z\varrho}\,(z-i\sqrt{E})^{1-\frac{i}{\sqrt{E}}}\,(z+i\sqrt{E})^{1+\frac{i}{\sqrt{E}}}\,dz\,d\varrho \quad (2{,}20)$$

und

$$V = \int_0^\infty \varrho^4 e^{-\sqrt{-A}\varrho}\,\psi(E)\,\frac{i}{2}\int_{-i\sqrt{E}}^{+i\sqrt{E}} e^{z\varrho}\,(z-i\sqrt{E})^{1-\frac{i}{\sqrt{E}}}\,(z+i\sqrt{E})^{1+\frac{i}{\sqrt{E}}}\,dz\,d\varrho. \quad (2{,}21)$$

Diese beiden Integrale lassen sich nach der Residuummethode lösen, und nach einer Rechnung, die hier nicht wiedergegeben wird, erhält man nach Einsetzen der Zahlenwerte von A, b und a:

$$\frac{d}{a_0^2\,dE}\sum(X^2+Y^2+Z^2) = \frac{46\,e^{-\frac{4}{\sqrt{E}}\operatorname{arctg}\,1{,}541\sqrt{E}}\,(E+1)}{\left(1-e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)(0{,}42+E)^6}\cdot\left[\frac{1{,}8\,(0{,}14+E)}{0{,}42+E}+0{,}296\right]^2. \quad (2{,}22)$$

Mit Anwendung der Gleichung

$$3\,g_k\frac{df}{dE} = \frac{\nu}{a_0^2 R}\cdot\frac{d}{dE}\sum(X^2+Y^2+Z^2), \quad (2{,}23)$$

wo $\frac{\nu}{R} = 0{,}396 + E$ ist, gibt (2,22)

$$\frac{df}{dE} = \frac{46}{3}\,\frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{E}}\operatorname{arctg}\,1{,}541\sqrt{E}}\,(E+1)(0{,}396+E)}{\left(1-e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)(0{,}42+E)^6}\left[1{,}8\,\frac{0{,}14+E}{0{,}42+E}+0{,}296\right]^2. \quad (2{,}24)$$

Diese Gleichung muß jedoch noch mit dem Normierungsfaktor von X_{2_1} multipliziert werden, welcher durch Planimetrieren unserer Eigenfunktionskurve bestimmt werden kann (vgl. II).

3. Diskussion. Wir setzen $E = 0$ und erhalten für $\frac{df}{dE}$ bei der Seriengrenze den Wert

$$\left(\frac{df}{dE}\right)_{E=0} = 0{,}47. \quad (3{,}1)$$

Es ist möglich, den Wert von $\frac{df}{dE}$ bei der Seriengrenze auch aus der Linienintensität zu berechnen, indem man nach Sugiura* die Linien-

* Sugiura, l. c.

absorption bei der Seriengrenze kontinuierlich in die Grenzabsorption übergehen läßt, d. h. $\frac{df}{dE}$ hat auf den beiden Seiten der Grenze denselben Wert. Wenn wir durch Anwendung des Gesetzes $a_{ki} \sim \frac{1}{n^3}$ die f-Werte für die höheren Serienglieder bestimmt haben*, können wir durch den Ansatz

$$(\nu_2 - \nu_1)\left(\frac{df}{d\nu}\right)_{\text{Mittel}} = \sum_{\nu_1}^{\nu_2} f \tag{3,2}$$

$\frac{df}{d\nu}$ an der Seriengrenze berechnen. $\nu_2 - \nu_1$ ist ein nahe der Seriengrenze liegender Schwingungszahlenbereich, und $\left(\frac{df}{d\nu}\right)_{\text{Mittel}}$ ist dann mit $\frac{df}{d\nu}$ an der Seriengrenze zu identifizieren. Es ist leicht einzusehen, daß der obige Ansatz zulässig sein muß, wenn das Gesetz

$$f_{ki} = \frac{c_2}{n^3} \tag{3,3}$$

für großes n gültig ist.

Wir berechnen für eine Linie mit Schwingungszahl ν_k den Mittelwert von $\frac{df}{d\nu}$ in dem Schwingungszahlenbereiche, der dieser Linie zur Verfügung steht: $\frac{\nu_{k+1} - \nu_{k-1}}{2}$. Hier ist ν_{k+1} die Schwingungszahl der folgenden, ν_{k-1} die Schwingungszahl der vorhergehenden Linie.

Es ist

$$\nu_{k+1} = R\left(\frac{1}{(m-\alpha_1)^2} - \frac{1}{(n+1-\alpha_2)^2}\right)$$

und

$$\nu_{k-1} = R\left[\frac{1}{(m-\alpha_1)^2} - \frac{1}{(n-1-\alpha_2)^2}\right].$$

Für große Zahlen n, wo α_1 und α_2 klein gegenüber n sind, finden wir für die Schwingungszahlendifferenz

$$\frac{\nu_{k+1} - \nu_{k-1}}{2} = \frac{R}{2}\left[\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{(n+1)^2}\right] = \frac{c_3}{n^3},$$

c_3 ist eine Konstante.

---

* Ich möchte hier darauf hinweisen, daß Hartree in einer kürzlich erschienenen Arbeit dies Gesetz, das ich früher experimentell gefunden habe, für Serienlinien im allgemeinen theoretisch abgeleitet hat. Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 426, 1928.

Der Mittelwert von $\frac{df}{d\nu}$ in der Nähe der Seriengrenze ist daher

$$\left(\frac{df}{d\nu}\right)_{\text{Mittel}} = \frac{f_k}{\frac{1}{2}(\nu_{k+1} - \nu_{k-1})} = \frac{c_2}{c_3} = \text{const.} \qquad (3,4)$$

Bei großen Quantenzahlen nimmt also $\frac{df}{d\nu}$ $\left(\text{und } \frac{df}{dE}\right)$ einen konstanten Wert an, der offenbar gleich dem Werte von $\frac{df}{d\nu}$ an der Seriengrenze ist. In Fig. 6 unserer früheren Arbeit über das Natriumkontinuum wurde gezeigt, wie für die Lymanserie das mittlere $\frac{df}{d\nu}$ schon von der Linie $n = 19$ an gleich dem Werte von $\frac{df}{d\nu}$ an der Seriengrenze ist.

Aus unseren Berechnungen in II kennen wir die Absolutwerte von f für die zwei ersten Linien. Unsere früheren Versuche geben die verhältnismäßige Variation von f von Gliednummer 3 bis 11. Wenn man die Absolutwerte von f für diese höheren Glieder sucht, muß man den f-Wert von Gliednummer 3 abschätzen, denn eine Anwendung des $1/n^3$-Gesetzes ist bei diesen niedrigen Quantenzahlen nicht zulässig. Hargreaves hat uns mitgeteilt, daß seine Berechnung für f für das dritte Glied den Wert 0,0147 ergibt, welcher auch mit unseren berechneten f-Werten der zwei ersten Glieder und mit der experimentell bestimmten Variation von f bei den höheren Gliedern wohl verträglich ist. Mit diesem Werte 0,0147 für f $(n = 4)$ können wir mit Hilfe unserer Versuchsresultate und bei hohen Quantenzahlen des $1/n^3$-Gesetzes die Absolutwerte von f für sämtliche Linien berechnen. In Fig. 2 geben wir die so berechneten Absolutwerte von f wieder. f ist in logarithmischer Skale längs der Ordinate, n längs der Abszisse aufgetragen; f ist also durch eine stetig fallende Kurve dargestellt.

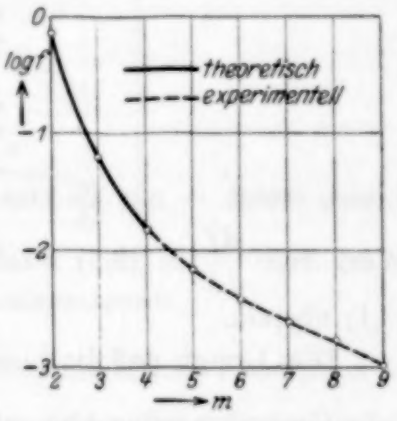


Fig. 2. Intensität der Lithiumhauptserienlinien.

In Tabelle 1 geben wir die Absolutwerte von f für die Lithiumlinien wieder.

Wegen der neuen Abschätzung von f für $n = 4$ ist diese Tabelle ein wenig von unserer früheren Tabelle 2 in unserer Arbeit II verschieden.

Weiter berechnen wir aus diesen Absolutwerten $\frac{df}{dE}$ an der Seriengrenze und erhalten

$$\frac{df}{dE} = 0{,}36. \tag{3,5}$$

Dieser Wert ist aber — da er sich sowohl auf die Berechnungen von f für die ersten Linien als auch die Versuchsresultate für die höheren

Tabelle 1.

$n_2 - 2_1$	f
$2_2 - 2_1$	0,7230
$3_2 - 2_1$	0,0642
$4_2 - 2_1$	0,0147
$5_2 - 2_1$	0,0068
$6_2 - 2_1$	0,0038
$7_2 - 2_1$	0,0024
$8_2 - 2_1$	0,0017
$9_2 - 2_1$	0,0010
$\sum_{n=10}^{\infty} f$	0,0038
$\sum_{n=2}^{\infty} f$	0,8214

Linien stützt — nur als eine recht grobe Schätzung zu betrachten. Der Wert von $\frac{df}{dE}$ in (3,5) stimmt innerhalb der Genauigkeitsgrenzen mit (3,1) überein.

Dies besagt, daß die Linienabsorption ohne Sprung in die kontinuierliche Grenzabsorption übergeht. $\frac{df}{dE}$ hat auf beiden Seiten der Grenze denselben Wert.

Fig. 3 gibt den theoretischen Verlauf von $\frac{df}{dE}$ nach Formel (2,24) wieder. Die Absolutwerte sind längs der Ordinate, $E = \frac{\nu}{R} - 0{,}396$ längs der Abszisse aufgetragen. $\frac{df}{dE}$ nimmt mit wachsendem E von der Seriengrenze ($E = 0$) langsam ab und ist bei $E = 2$ auf ungefähr Null herabgesunken.

Durch Planimetrieren der $\frac{df}{dE}$-Kurve bestimmen wir die Summe $\sum_{\text{kont}} f$ und erhalten auf diese Weise

$$\sum_{\text{kont}} f = 0{,}24 \tag{3,6}$$

und mit dem Werte von $\sum_{n=2}^{\infty} f$ nach Tabelle 1 erhalten wir dann den folgenden Summensatz:

$$\sum_{n=2}^{\infty} f + \sum_{\text{kont}} f = 1{,}06\ldots \qquad (3{,}7)$$

Wenn man die Ungenauigkeit der Bestimmung der Summe $\sum_{n=2}^{\infty} f$ in Betracht zieht, kann die Übereinstimmung mit dem Thomas-Kuhnschen Summensatz als befriedigend angesehen werden.

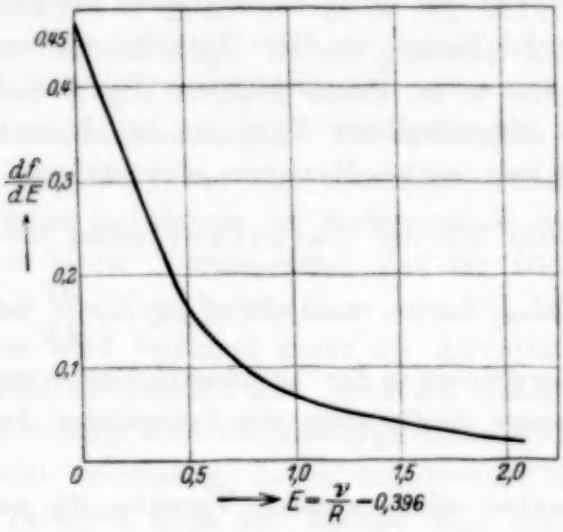


Fig. 3. Das Grenzkontinuum der Lithiumhauptserie.

Eine experimentelle Arbeit über die kontinuierliche Absorption im Lithiumdampf zeigt, daß $\frac{df}{dE}$ mit wachsendem E von der Seriengrenze an wahrscheinlich schwach absinkt. Jedoch ist es wegen der Quarzapparatur nur möglich, die $\frac{df}{dE}$-Kurve bis zu einem recht kleinen Abstand E von der Seriengrenze zu verfolgen. Über diese experimentelle Arbeit werden wir an anderer Stelle berichten.

Zusatz bei der Korrektur. Während der Drucklegung ist die oben zitierte Arbeit von Hargreaves veröffentlicht worden*. Wir möchten, in Übereinstimmung mit Hargreaves, die Schwierigkeit einer genauen Bestimmung der Intensitäten der zweiten und dritten Serienlinie betonen. Für die zweite Linie z. B. besteht das intensitätsbestimmende

* Proc. of Camb. Phil. Soc. **25**, 75, 1929.

Integral $\int \varrho R_{2_1} R_{2_2} d\varrho$ aus einem positiven und einem negativen Betrag, die ungefähr gleich groß sind. Eine kleine Abänderung in den Eigenfunktionen R_{2_1} und R_{2_2}, die von einer kleinen Abänderung in dem angewandten Atomfeld herrühren kann, wird deshalb recht große Abänderungen in f bewirken. Dieser Umstand erklärt zwanglos die Diskrepanz zwischen dem von Hargreaves und uns für die zweite Linie bestimmten f-Wert. Wie früher bemerkt, haben wir das Atomfeld nach Kramers bestimmt, während Hargreaves die Methode von Hartree angewandt hat. Vielleicht ist auch die Ungenauigkeit der Methode die Ursache dafür, daß Hargreaves die dritte Linie stärker als die zweite findet. Versuche sind schon im Gange, um diese Tatsache nachzuprüfen.

Die Hargreavessche Intensitätskurve für das kontinuierliche Spektrum zeigt ein eigentümliches Maximum bei $E = 0{,}08$. Unsere Formel (2,24) zeigt kein solches Maximum, aber übrigens stimmt unsere $\frac{df}{dE}$-Kurve sehr schön mit der Hargreavesschen überein. Jedoch möchte ich gern betonen, daß der Ausdruck (2,24) für $\frac{df}{dE}$ sehr empfindlich gegenüber kleinen Variationen in der Eigenfunktion des Ausgangszustandes ist, so daß eine genaue Bestimmung der Intensitäten des Kontinuums auch schwierig erscheint.

Wie früher erwähnt, scheinen unsere Versuche, die jedoch das Kontinuum nur bis $E = 0{,}02$ verfolgen, nicht zugunsten eines solchen Maximums zu sprechen.

Die Möglichkeit eines Aufenthalts in Göttingen verdanke ich einem Stipendium der Rockefeller Foundation, wofür ich auch an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Göttingen, Inst. f. theoret. Phys. d. Univ., im Januar 1929.

Über die Bestimmung des Radiumgehaltes mit Hilfe der γ-Strahlen*.

Von **W. A. Sokolow** in Moskau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1929.)

In Anbetracht der Vorteile, die das Verfahren der Radiumbestimmung mit Hilfe der γ-Strahlen den anderen Verfahren gegenüber bietet, ist ein einfaches γ-Elektroskop mit einer Empfindlichkeit bis zu $2 \cdot 10^{-10}$ g Ra in 1 g Substanz gebaut und ein entsprechendes Meßverfahren ausgebildet worden.

I. Übersicht der Meßverfahren für Radioaktivität. Die Bestimmung der Radiummenge, die ein gegebener Körper enthält, kann auf verschiedenen Wegen erfolgen, durch die α- oder γ-Strahlung oder auch durch Emanationsmessungen. Für Mineralien kommt noch eine Methode in Frage, und zwar eine chemische, wonach der Urangehalt analytisch bestimmt und daraus der Radiumgehalt rechnerisch ermittelt wird. Es wird hierbei vorausgesetzt, daß der Gleichgewichtszustand zwischen Radium und Uran bereits eingetreten ist. Die Wahl dieses oder jenes Verfahrens wird bestimmt durch die Aktivität des untersuchten Körpers einerseits, andererseits aber durch den Genauigkeitsgrad, der im gegebenen Falle verlangt wird. Die zuletzt genannte indirekte Bestimmungsmethode ist nicht zuverlässig, da im untersuchten Mineral der Gleichwichtszustand zwischen Uran und Radium auch noch nicht eingetreten sein kann. Letzteres kann nicht nur durch ungenügendes Alter des Materials, sondern auch durch die chemischen Einwirkungen benachbarter Mineralien durch Vermittlung des Regen- und Grundwassers, das auf bestimmte Mineralien lösend wirken und sie in wirksame Berührung mit den anderen bringen kann, verursacht sein. Falls, beispielsweise, das Radium in einer wasserlöslichen Verbindung vorliegt, so wird es vom Wasser, welches keine, mit Radium unlösliche Verbindungen bildende, Säuren enthält, ausgelaugt und so lange weitergeführt, bis es infolge Gegenwirkung mit anderen Mineralien ausgefällt wird. Es sind sowohl solche Fälle bekannt, wo die Radiummenge geringer, als es dem Gleichgewichtszustand mit Uran entspricht, als auch die entgegengesetzten, wo die Radiummenge größer ist. Letzteres kann entweder dadurch hervorgerufen sein, daß Uran durch Wasser ausgewaschen wurde, oder auch, daß Radium durch dasselbe Wasser herbeigeschafft und im Mineral niedergeschlagen worden ist. Es muß fernerhin darauf aufmerksam gemacht werden, daß eine genaue

* Aus dem russischen Manuskript übersetzt von E. Kronmann.

Uranbestimmung ein äußerst kompliziertes und langwieriges Verfahren darstellt. Die elektroskopische Radiumbestimmung dagegen ist bedeutend einfacher und empfindlicher.

Einer jeden der elektroskopischen Methoden sind wiederum ihre Vor- und Nachteile eigen. Die α-Strahlenmethode hat den Vorteil, hochempfindlich und rasch ausführbar zu sein. Die einfachsten Messungsbedingungen sind diejenigen, wo der untersuchte Körper in Form eines Pulvers in die Ionisationskammer des Elektroskops eingeführt werden kann, und zwar wird dies dann in einer so dicken Schicht auf dem Teller ausgebreitet, daß die von den unteren Schichten ausgesandten α-Teilchen von den darüberliegenden Schichten absorbiert werden und die Ionisationskammer nicht erreichen. Die Aktivität des letzteren wird mit derjenigen eines Körpers mit bekanntem Radiumgehalt verglichen. Mit Hilfe eines α-Elektroskops guter Konstruktion kann eine Radiummenge von der Größenordnung 10^{-12} g erkannt werden. Da aber die Menge des Stoffes, dessen gesamte α-Strahlung die Ionisationskammer erreicht, in Zehntel eines Gramm ausgedrückt wird, so kann mit Hilfe des α-Elektroskops die Aktivität von Stoffen, deren Radiumgehalt bis $10^{-11} - 10^{-12}$ g im Gramm des untersuchten Stoffes ausmacht, gemessen werden. Eine derartige Bestimmung kann im Laufe weniger Minuten ausgeführt werden. Ein Nachteil dieser Methode ist der Umstand, daß die α-Strahlen durch den untersuchten Körper selbst verschluckt werden. Von allen Strahlungsarten des Radiums sind die α-Strahlen die durchdringendsten — z. B. werden die Strahlen von Ra C′ durch eine Aluminiumschicht von 40 μ Dicke vollständig absorbiert. Infolgedessen ist die Aktivität eines jeden Körpers sehr stark von seiner eigenen Absorptionsfähigkeit abhängig. Letztere wird durch die Zusammensetzung des Stoffes bedingt. Da aber die meisten untersuchten Körper — größtenteils Mineralien und Gesteine — chemisch äußerst kompliziert sind, so ist es gewöhnlich kaum möglich, die Absorptionsfähigkeit zu berechnen. Bis zu einem bestimmten Grade läßt sich diese Verschluckung ausschalten durch Vergleich mit einem besonders hergestellten Eichstoff, dessen spezifisches Gewicht dem des untersuchten Körpers möglichst nahe liegt.

Ein anderer Nachteil der α-Strahlenmethode ist der, daß der untersuchte Körper während der Messung nicht hermetisch verschlossen ist. Wenn das Radium sich im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten befindet, so entfällt ein großer Teil seiner Aktivität auf die Emanation und ihren schnell zerfallenden aktiven Niederschlag. Da ja während der α-Strahlungsmessungen der untersuchte Körper vollständig offen liegt, so kann auch

die Emanation sich verflüchtigen. Deshalb hängt die Aktivität eines Körpers in hohem Grade auch von seinem Emanationsvermögen ab, das seinerseits durch die chemische Zusammensetzung, kristallographische Struktur, Kristallgröße usw. bestimmt wird. Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte stellen die Aktivität von Erzproben dar im Vergleich mit einem als Einheit bezeichneten Normalpräparat. Dies ist ebenfalls eine Erzprobe, die in ihrer chemischen Zusammensetzung den anderen ungefähr gleich ist. Einzelne Messungen sind zu verschiedenen Zeiten ausgeführt worden; jede der in der Tabelle angegebenen Zahlen ist ein Mittelwert mehrerer Ablesungen, die nacheinander vorgenommen wurden, ohne das Erz aus der Ionisationskammer des Elektroskops zu entfernen. Die einzelnen Ablesungen differieren gegeneinander um 2 bis 3 %.

Tabelle 1.

	Einzelne Messungen								Größte Differenz der Messungen
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	%
Erzprobe Nr. 1	1,47	1,52	1,58	1,60	1,61	1,40	1,54	1,50	14
„ „ 2	1,29	1,40	1,33	1,40	1,43	1,18	1,45	1,40	22
„ „ 3	1,00	1,11	1,09	1,20	1,18	0,99	1,23	1,13	24
„ „ 4	1,15	1,17	1,22	1,23	1,24	1,10	1,25	1,18	13
„ „ 5	1,26	1,28	1,30	1,38	1,39	1,22	1,39	1,37	10
„ „ 6	0,89	0,96	0,98	1,05	1,17	0,95	1,06	1,04	31

Die Tabelle zeigt, daß auch beim Vergleich von Erzproben, deren chemische Zusammensetzung fast identisch ist, die Messungsdifferenzen bis zu 30 % betragen können. Dies ist die Folge verschiedener Aufbewahrungsarten der aktiven Proben, verschiedenartigen und verschieden schnellen Aufschüttens des Stoffes auf den Teller, verschieden schneller Ausführung der Messungen und noch anderer Umstände, die die Menge der sich während der Messung verflüchtigenden Emanation beeinflussen können. Das α-Strahlenverfahren reicht also nicht aus, wenn quantitative Radiumbestimmung mit einer Meßgenauigkeit von wenigen Prozenten verlangt wird. Es ist hierbei noch zu bemerken, daß sich bei der Radiumbestimmung mit Hilfe des α-Strahlenverfahrens in Substanzen verschiedener chemischer Zusammensetzung die Unterschiede in der Absorption der Strahlung durch die untersuchte Substanz selbst, die gegenseitigen Abweichungen der einzelnen Messungen gegenüber den in der Tabelle angegebenen noch bedeutend vergrößern können. Das α-Strahlenverfahren ist also nur dann angebracht, wenn es sich darum handelt, den Radiumgehalt, wenn auch nur angenähert, sehr rasch zu bestimmen, beispielsweise

auf dem Werke, wo eine größere Anzahl von Erz- und Halbfabrikatproben gemessen werden muß. Eine starke Abweichung der Aktivität irgend eines Zwischenproduktes von der in bestimmten Grenzen normalen Aktivität wird in diesem Falle auf Unregelmäßigkeiten in der Führung eines Betriebsprozesses aufmerksam machen.

Wenn die untersuchte Substanz in Form einer dünnen Schicht für die Messung der α-Strahlung verwendet wird, so kann der Einfluß der Absorption durch die Substanz stark verringert werden. In diesem Falle sinkt aber auch die Empfindlichkeit, da eine geringere Substanzmenge wirksam sein wird, als im Falle einer dickeren Schicht. Der andere Nachteil des α-Strahlenverfahrens — der Einfluß der Emanierung von Proben — bleibt aber bestehen. Das Herstellen einer ausreichend dünnen Schicht der Substanz ist ferner eine nicht sehr einfache, aber sehr zeitraubende Operation. Dies alles veranlaßt, die Verfahren mit dickerer Substanzschicht vorzuziehen.

Die Vorteile, die das Emanationsverfahren bietet, sind: hohe Empfindlichkeit und Meßgenauigkeit. Mit Hilfe eines einfachen Emanationselektroskops können Radiummengen von der Größenordnung bis $1 \cdot 10^{-10}$ g nachgewiesen werden. Um mit Hilfe des Emanationsverfahrens den Radiumgehalt irgend einer Substanz zu bestimmen, wird diese zuvor in lösliche Form gebracht. Da für die Untersuchung mehrere Gramm verwendet werden können, so kann, folglich, mit Hilfe des Emanationselektroskops die Aktivität eines Stoffes mit einem Radiumgehalt von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-11}$ bis $1 \cdot 10^{-12}$ g pro 1 g des Stoffes beobachtet werden. Die Empfindlichkeit des Emanationsverfahrens ist also von derselben Größenordnung, wie diejenige des α-Strahlenverfahrens. Die Genauigkeit des Emanationsverfahrens übertrifft indessen bei weitem diejenige des α-Strahlenverfahrens. Bei richtiger Vorbereitung der Lösung übersteigt der mögliche Fehler beim Emanationsverfahren nicht einige Zehntelprozente. Ein Nachteil des Emanationsverfahrens ist der Umstand, daß es eine chemische Behandlung des untersuchten Stoffes erfordert, was eine Quelle von Fehlern bildet, und daß die Ausführung der Messung längere Zeit dauert.

Das γ-Strahlenverfahren bietet besonderes Interesse, da es ebenso genau ist, wie das Emanationsverfahren, dagegen aber keine chemische Behandlung des Stoffes nötig macht. Es ist also von denjenigen Fehlerquellen frei, die durch nicht vollständiges Inlösunggehen des Radiums, durch Adsorption des Radiums durch irgendwelche kolloidalen Stoffe, die zusammen mit Radium in die Lösung gelangen konnten usw., hervor-

gerufen werden können. Aus denselben Gründen — Fehlen einer chemischen Behandlung — kann eine γ-Strahlenmessung bedeutend rascher ausgeführt werden, als eine Emanationsmessung. Der einzige Nachteil des γ-Strahlenverfahrens ist seine geringe Empfindlichkeit. Mit Hilfe eines einfachen γ-Elektroskops können Radiummengen bis zu 0,05 mg, d. h. $5 \cdot 10^{-5}$ g gemessen werden.

II. Empfindliche Meßgeräte für γ-Strahlen. Einen bedeutenden Fortschritt auf dem Gebiete der Erhöhung der Empfindlichkeit von γ-Strahlungsmessungen bedeutet das von Bothe konstruierte Elektroskop, in dem die untersuchte Substanz innerhalb der Ionisationskammer untergebracht und hierdurch maximale Ausnutzung der γ-Strahlen herbeigeführt wird (Fig. 1)*.

Der aus verbleitem Messing hergestellte Zylinder für die aktive Substanz in dem Elektroskop von Bothe faßte 64 cm³; 1 mg Ra-Element ergab eine Blättchengeschwindigkeit von 510 Teilstrichen in der Minute. Diese Größe nennen wir im folgenden die „Charakteristik des Elektroskops". Die Empfindlichkeitsgrenze des Elektroskops von Bothe war bei einer Meßgenauigkeit von $\pm 1\,\%$ ein Radiumgehalt von 10^{-7} g im cm³ und, bei einer Meßgenauigkeit von $\pm 10\,\%$, 10^{-8} g im cm³. Das Elektroskop von Bothe, das grundsätzlich die Frage der Empfindlichkeitssteigerung der γ-Strahlungsmessungen bis nahe an die Grenzen der Empfindlichkeit anderer Verfahren heran gelöst hat, ist mit einer Reihe von technischen Nachteilen behaftet:

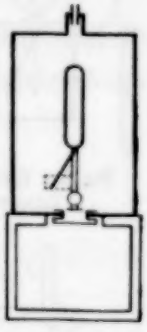


Fig. 1. Elektroskop nach Bothe.

1. Die Notwendigkeit, bei jedem Wechsel der untersuchten Substanz die Ionisationskammer abzunehmen, wodurch die natürliche Streuung des Elektroskops beeinflußt und folglich auch die Meßempfindlichkeit verkleinert wird.

2. Bei dauernder Beschäftigung mit Radium kann der Experimentator leicht das Instrument mit Radium verunreinigen, da er gezwungen ist, das in der Ionisationskammer untergebrachte Röhrchen mit der untersuchten Substanz oft in die Hand zu nehmen.

Ein ganz unbedeutender Emanationsverlust des Präparates kann die Messungsergebnisse wesentlich beeinträchtigen.

Die angegebenen Nachteile sind bei dem Apparat von N. Dorsey** nicht mehr vorhanden, in dem während der Messungen die Ionisations-

* W. Bothe, Phys. ZS. **16**, 33, 1915. — W. Chlopin, W. Baranow und W. Sokolow, C. R. de l'Acad. des Sc. de Russie 1925, S. 77.

** Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 633, 1922.

kammer nicht abgenommen zu werden braucht, in dem aber in der Ionisationskammer alle Strahlen des Präparates ausgenutzt werden, ausgenommen den kleinen Teil, der senkrecht nach oben gerichtet ist (Fig. 2). Die Elektrode des Elektroskops nach Dorsey hat die Form eines mit dem Präparatbehälter (B) konzentrischen Zylinders (A). Die Charakteristik des Instruments von Dorsey beträgt 168 Teilstriche in der Minute für 1 mg Ra-Element. Der Behälter für die untersuchte Substanz faßt etwa 75 cm³. Dorsey ist der Meinung, daß man mit Hilfe seines Instruments Substanzen mit einem Radiumgehalt von $7 \cdot 10^{-9}$ g Ra-Element in 1 g mit einer Genauigkeit von $\pm 10\,\%$ messen kann, was einer Blättchengeschwindigkeit von ungefähr 0,1 Teilstrich in der Minute entspricht.

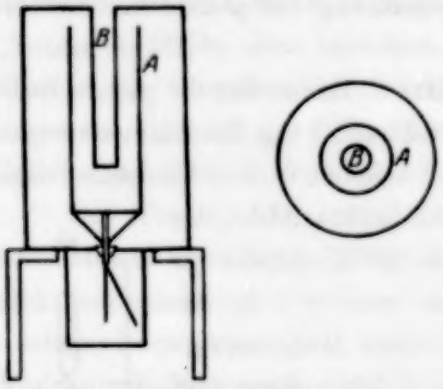


Fig. 2. Elektroskop nach Dorsey. Längs- und Querschnitt.

Fig. 3. Elektroskop nach Ludewig.

Ein empfindliches Instrument für γ-Messungen ist auch von P. Ludewig* gebaut worden. Seine Konstruktion veranschaulicht Fig. 3, wo E das Elektroskop und B ein Kästchen für die zu untersuchende Substanz bezeichnet. Die Charakteristik dieses Instrumentes ist gleich 670 Teilstrichen in der Minute für 1 mg Ra-Element. Der Raum für die Substanz faßt 57 cm³. Die Empfindlichkeit des Instruments von Ludewig ist etwas höher, als diejenige des von Dorsey. Es muß betont werden, daß im Elektroskop von Ludewig nur etwas weniger als die Hälfte der vom Präparat ausgesandten Strahlen ausgenutzt wird.

Mit Hilfe der angegebenen γ-Elektroskope können mit einer Genauigkeit von $\pm 10\,\%$ Substanzen gemessen werden, deren Radiumgehalt nicht weniger als $5 \cdot 10^{-9}$ g Ra-Element im Gramm ausmacht. Dies entspricht einem U_3O_8-Gehalte des Erzes von ungefähr 3 %. Die Erfahrungen der Radiumwerke der U. d. S. S. R. zeigten, daß Radium ganz rentabel auch aus bedeutend ärmeren Erzen gewonnen werden kann; von 1922 bis 1925 verarbeitete das Werk ein Erz mit 1 bis 3 % U_3O_8. Die Notwendigkeit der Kontrolle von Betriebsprozessen, denen ein Erz mit einem Radiumgehalt von 3 bis 6 mg Ra-Element pro Tonne zugrunde liegt, stellte uns

* ZS. f. Phys. **20**, 394, 1923.

vor die Notwendigkeit, ein Elektroskop zu bauen, mit dessen Hilfe Zehntelmilligramm Radium in einer Tonne Erz festgestellt werden können. Die Beschreibung eines derartigen γ-Elektroskops und der zugehörigen Meß- und Genauigkeitsprüfverfahren bilden den Gegenstand nachstehender Zeilen.

Die bereits oben erwähnten Vorteile veranlaßten uns, der Ausbildung eines γ-Elektroskops von hoher Empfindlichkeit das Instrument von Dorsey zugrunde zu legen. Um die Empfindlichkeit zu steigern, ist das Instrument derart umgebaut worden, daß der Aufnahmeraum für die zu untersuchende Substanz bedeutend vergrößert und die Zylinderelektrode durch eine Gabelelektrode ersetzt worden ist. Die Höhe der Kammer betrug 26 cm, ihr Durchmesser 22 cm, der Raum für die zu untersuchende Substanz war in der ersten Ausführung 18 cm tief und 4,5 cm breit.

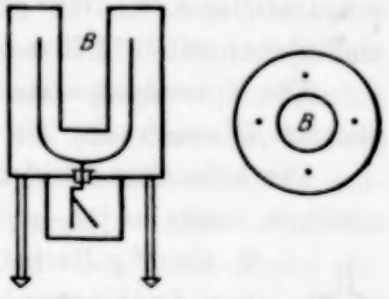


Fig. 4. Elektroskop mit Gabelelektrode. Längs- und Querschnitt.

Die Innenseite der Kammer war mit einer 2 mm starken Bleischicht umkleidet. Wie stark der Bleibelag die Charakteristik des Elektroskops erhöht, zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Stoff	Stärke mm	Teilstr./Min. für 1 mg Ra
Kupfer	2,0	484
Blei	0,75	775
„	1,50	800
„	2,25	800

Die Tabelle beweist auch die Zwecklosigkeit einer mehr als 1,5 mm starken Bleischicht. Die Energie der sekundären Zahlen reicht anscheinlich nicht aus, um eine Bleischicht von dieser Stärke zu durchdringen.

III. Das Meßverfahren und die Prüfung der Angaben des γ-Elektroskops. Die hohe Empfindlichkeit unseres γ-Elektroskops ist bedingt einerseits durch die Möglichkeit, im Elektroskop größere Mengen der zu untersuchenden Substanz unterzubringen, andererseits aber durch die große Charakteristik — über 1200 Teilstriche in der Minute für 1 mg Ra — bei Anwendung einer Zweigabelelektrode.

Der zu untersuchende Körper wird für die Zwecke der Messung in ein 4 cm weites und 14 cm hohes zylindrisches Glas gebracht, das in den Substanzraum des Instruments gestellt wird. Das Glas hat die durch Fig. 5 wiedergegebene Gestalt. Die Spitze wurde nach der Füllung auf dem

Gebläse abgeschmolzen. Im Glase konnten bis 300 g Erz untergebracht werden. Die Radiummenge in der Probe wurde mit einem Normalpräparat mit bekanntem Radiumgehalt verglichen. Aus Gründen, die weiter unten genauer besprochen werden, sind schwach aktive Proben mit einer Zweigabel-, alle übrigen mit einer Achtgabelelektrode gemessen worden. Für die Messung schwacher Proben (mit einem Gesamtradiumgehalt von 10^{-6} g Ra abwärts) verwendeten wir ein Normalpräparat, das $2{,}39 \cdot 10^{-6}$ g Ra-Element enthielt, für alle anderen Messungen ein solches mit 0,1175 mg Ra.

Die Normalpräparate waren zugeschmolzene Röhrchen von ziemlich gleichen Dimensionen, die das Ra in Form seines Bromsalzes enthielten.

Die hohe Charakteristik und das große Fassungsvermögen des Elektroskops ermöglichten es, Substanzen mit einem Radiumgehalt bis zu $2 \cdot 10^{-10}$ g Ra in 1 g zu messen ($\pm$ 10 %). Die natürliche Streuung des Elektroskops betrug ungefähr 0,2 bis 0,3 Teilstr./Min.

Fig. 5.

Die Radioaktivitätsmessungen, die die Überwachung der Radiumgewinnung bezwecken, zwingen, Substanzen verschiedener Aktivität und ebenso verschiedener chemischer Zusammensetzung zu untersuchen. Zwecks Prüfung der Richtigkeit der Angaben unseres γ-Elektroskops unter verschiedenen Bedingungen ist die weiter unten beschriebene Untersuchung ausgeführt worden, die die Beantwortung nachstehender Fragen zum Zwecke hatte:

1. Ist die Bewegungsgeschwindigkeit des Elektroskopblättchens der im Elektroskop untergebrachten Radiummenge proportional und, gegebenenfalls, in welchem Bereich?

2. Wie ist die Abhängigkeit der Bewegungsgeschwindigkeit des Blättchens von der räumlichen Lage des untersuchten Präparates in seinem Behälter (*B* in Fig. 3), d. h. bleibt die Geschwindigkeit die gleiche, wenn sich das Präparat auf dem Boden des Zylinders *B* oder in seinem oberen Teile, oder auch in der Nähe seiner Achse oder an den Wandungen befindet?

3. Welcher Bruchteil der γ-Strahlen wird durch das untersuchte Präparat selbst verschluckt?

Für die Beantwortung der ersten Frage wäre es richtig, nachstehenden Versuch auszuführen: Eine Reihe von Vergleichspräparaten mit bekannten, aber stark voneinander abweichenden Radiumgehalten wird unter verschiedenen Bedingungen mit Hilfe des Elektroskops gemessen und es wird festgestellt, ob die entsprechenden Blättchengeschwindigkeiten den jeweiligen Radiumgehalten proportional sind.

Das Laboratorium besaß nur zwei von dem Staatlichen Radiuminstitut geeichte Radiumpräparate, und zwar ein mit Nr. 1 bezeichnetes, das 1,01 mg Ra enthielt, und ein anderes — Nr. 2 — mit 0,1175 mg Ra. Da es erwünscht war, noch ein drittes Normalpräparat mit ungefähr 10^{-6} g Ra zur Verfügung zu haben, so ist ein solches hergestellt worden. Zu diesem Zwecke entnahm man einem Radium–Barium–Chlorid-Präparat eine Probe, die ungefähr 0,1 mg Ra enthielt und dadurch der Aktivität des Präparates Nr. 2 nahestand. Diese Probe ist auf dem Wege des Vergleichs mit Nr. 2 genau gemessen worden, wobei die Glasampullen, in denen sich die beiden verglichenen Präparate befanden, möglichst ähnlich gewählt waren. Nach der Messung ist die Probe in Wasser gelöst worden. Von der Lösung sind einige Kubikzentimeter entnommen, eingedampft und in ein dem der Normalpräparate ähnliches Glasröhrchen eingeschmolzen. Der Radiumgehalt der neuen Probe war zu $2{,}39 \cdot 10^{-6}$ g Ra-Element berechnet. Dieser Gehalt ist auf dem Wege der Entnahme einer zweiten Lösungsprobe und einer Emanationsmessung nachgeprüft worden. Auf diesem Wege bestimmte man den Radiumgehalt der neuen Probe zu $2{,}393 \cdot 10^{-6}$ g Ra. Die Übereinstimmung war ausreichend gut. Die Vergleichslösung für die Emanationsmessung empfing das Laboratorium von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin.

Es wurde danach die Proportionalität der Blättchengeschwindigkeit bei verschiedener Gabelzahl durch Messen der drei Normalpräparate: Nr. 1 1,01 mg, Nr. 2 0,1175 mg und (des neuen) Nr. 3 $2{,}39 \cdot 10^{-6}$ g unternommen. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, war eine vollständige Proportionalität der Blättchengeschwindigkeiten entsprechend den Präparaten mit verschiedenem Radiumgehalt nur im Falle der Achtgabelelektrode zu beobachten. Die Elektroden mit sechs oder vier Gabeln ergaben eine Proportionalität nur für die Präparate Nr. 2 und 3. Die Zweigabelelektrode ergab keine strenge Proportionalität auch für diese Präparate. Wenn eine Proportionalität zwischen den Proben Nr. 2 und 3 zu beobachten gewesen wäre, so müßte der Radiumgehalt von Nr. 3 aus der Vergleichung mit Nr. 2 (das 0,1175 mg Ra enthielt) zu berechnen sein. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, ergab der Geschwindigkeitsvergleich im Falle der Zweigabelelektrode für das Präparat Nr. 3 den Betrag $2{,}42 \cdot 10^{-10}$, der ungefähr 1 % größer ist. Der Vergleich der Präparate Nr. 1 und 2 mit Hilfe der Zweigabelelektrode ergab noch größere Abweichungen. Der Unterschied zwischen dem Geschwindigkeits- und Radiumgehaltsverhältnis beträgt bis zu 20 %. Die

Tabelle zeigt ferner, daß bei Verwendung von Elektroden mit weniger als acht Gabeln in den hochaktiven Proben (über 0,1 mg) die Blättchengeschwindigkeit geringer ist, als es entsprechend dem Radiumgehalt zu erwarten wäre.

Tabelle 3.

Gabelzahl der Elektroden	Bezeichnung der Normalpräparate					
	Nr. 1	Nr. 2		Nr. 3		
	Teilstr./Min. für 1 mg Ra	Teilstr./Min.	Ra-Gehalt berechn. aus Nr. 1 in mg	Teilstr./Min.	Ra-Gehalt berechn. aus Nr. 1 in $g \cdot 10^{-6}$	Ra-Gehalt berechn. aus Nr. 2 in $g \cdot 10^{-6}$
2	1265	180,7	0,143	3,72	2,94	2,42
4	981,5	125,7	0,128	2,56	2,61	2,39
6	809,1	99,0	0,122	2,01	2,49	2,39
8	512,1	60,15	0,1175	1,225	2,39	2,39
12	350,0	41,1	0,1175	0,837	2,39	2,39

Kontrollmessungen der Präparate mit aus mehr als acht Gabeln bestehenden Elektroden zeigten, daß ihre Aktivitätsverhältnisse die gleichen bleiben, wie bei ihrer Achtgabelelektrode.

Die geschilderten Versuche zeigen, daß mit Hilfe unseres Elektroskops starke Proben (von 0,1 bis 1,0 mg) nur mit der Achtgabelelektrode gemessen werden dürfen. Schwache Proben (10^{-6} g Ra und weniger) können mit der Zweigabelelektrode gemessen werden, müssen aber mit dem Normalpräparat Nr. 3 verglichen werden, da nur in diesem Falle vollständige Proportionalität zwischen der Blättchengeschwindigkeit und dem Radiumgehalt festzustellen ist.

Die Versuche lehrten, daß auch die räumliche Lage des Präparats in seinem Behälter großen Einfluß auf die Blättchengeschwindigkeit hat. Die Geschwindigkeit steigt, wenn Radium in die Nähe der Wandungen des für die Aufnahme des untersuchten Stoffes bestimmten Zylinders gebracht wird; die kleinste Geschwindigkeit erreicht das Blättchen, wenn das Präparat sich in der Achse des Zylinders (*B* in Fig. 4) befindet. Die Differenz zwischen Maximum und Minimum wächst mit der Entfernung des Präparates vom Boden des Zylinders *B*.

Es ist bereits oben erwähnt worden, daß die Messungen schwacher Präparate mit Hilfe unseres γ-Elektroskops in einem 4 cm weiten und 14 cm hohen Gläschen vorgenommen wurden. Wenn für die Zwecke der Radiumgehaltsbestimmung eine solche Probe mit einem sehr klein dimensionierten Normalpräparat (ungefähr 35 mm Länge und 5 mm Durchmesser) verglichen wird, so wird der Radiumgehalt höher gefunden

Tabelle 4.

Räumliche Lage des Präparates	Differenz zwischen Aktivität des Präparates, das sich einmal in Nähe der Achse, das andere Mal an den Wandungen des Zylinders befindet
Oberteil des Zylinders B	11 %
Mitte „ „ „	9 %
Unterteil „ „ „	4 %

werden, entsprechend den Angaben der Tabelle 4, da die Substanzpartikeln, die sich näher an den Wandungen befinden, eine höhere Aktivität ergeben werden, als die in der Mitte befindlichen*. Die Absorption der Strahlen durch das untersuchte Präparat selbst wirkt in entgegengesetztem Sinne, d. h. verringert die scheinbare Aktivität des Stoffes.

Um die Korrektionen zu bestimmen, die sowohl die Strahlungsabsorption wie auch die Ausbreitung des Radiums berücksichtigen sollten, ist eine Reihe von Versuchen ausgeführt worden. Es wurden 50 g Bariumchlorid, das ungefähr 1 mg Radium enthielt, hergestellt. Der genaue Radiumgehalt und die Verteilung des Radiums im Bariumchlorid sind in der Weise geprüft worden, daß der Substanz einige Proben, mit Gewichten zwischen 0,1 und 0,8 g**, entnommen und auf unserem γ-Elektroskop gemessen wurden. Der Radiumgehalt der Ursubstanz, der nach jeder einzelnen Probe getrennt berechnet wurde, stimmte ziemlich genau überein und betrug im Mittel $2{,}106 \cdot 10^{-5}$ g Ra in 1 g des Bariumchlorids. Die durch die einzelnen Messungen erhaltenen Werte zeigten Abweichungen von nicht mehr als $^1/_2$ % vom Mittelwerte.

Eine abgewogene Menge dieses aktiven Bariumchlorids wurde mit der untersuchten Substanz gemischt, das Gemenge wurde in das Meßglas gebracht und die Aktivität des Präparats bestimmt. Da der Radiumgehalt des Präparats bekannt war, so ermöglichte der Vergleich dieser Probe, mit dem Normalpräparat die Korrektion für die Absorption der Strahlung und für die Radiumverteilung zu bestimmen. Ähnliche Versuche sind mit SiO_2 und $BaCl_2$ ausgeführt worden. Im letzten Falle ist das aktive Bariumchlorid mit bekanntem Radiumgehalt mit inaktivem vermischt worden. Für die Versuche mit SiO_2 wurden einmal ungefähr 2 g des aktiven Salzes, in den übrigen Fällen noch weniger verwendet. Da der Zusatz von aktivem Bariumchlorid, mit der Menge der unter-

* Das Normalpräparat ist gewöhnlich zu dem Zylinder koaxial gelagert gewesen.

** Bei diesen Mengen aktiven Salzes waren die Dimensionen der Proben ungefähr denjenigen der Normalpräparate gleich.

suchten Substanz verglichen, unbedeutend war, konnte er keinen merklichen Einfluß auf die Absorption der untersuchten Substanz ausüben Von jedem untersuchten Stoffe sind je einige Proben mit verschiedenen Mengen des aktiven Salzes verwendet worden. Damit wurden zwei Ziele erreicht: Erstens eine genauere Bestimmung der Absorptionskorrektion, andererseits aber auch eine Prüfung der Proportionalität der Angaben des Elektroskops. Die Tabellen 5 und 6 geben die Messungsergebnisse an.

Tabelle 5.

SiO_2

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Gewicht des akt. Salzes in g	Berechnung der Radiummenge	Gemessene Radiummenge (vgl. m. d. Normalpräparat)	Korrektion für Absorption und Verteilung %	Verhältnis d. Gewichte des aktiven Salzes	Verhältnis der Aktivitäten
1	2,014	$42{,}43 \cdot 10^{-6}$	$40{,}17 \cdot 10^{-6}$	+ 5,6	1000	1000
2	1,4166	29,83	28,19	+ 5,8	703	702
3	0,3726	7,845	7,40	+ 6,0	185	184
4	0,0702	1,479	1,39	+ 6,2	34,8	34,6
5	0,0127	0,2675	0,2528	+ 5,4	6,33	6,29
				Mittel + 5,8 %		

Tabelle 6.

$BaCl_2$

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Gewicht des akt. Salzes in g	Berechnung des Radiumgehalts	Gemessener Radiumgehalt (vgl. m. d. Normalpräparat)	Korrektion für Absorption und Verteilung %	Verhältnis d. Gewichte des aktiven Salzes	Verhältnis der Aktivitäten
1	42,44	$893{,}8 \cdot 10^{-6}$	$790{,}2 \cdot 10^{-6}$	+ 13,1	1000	1000
2	11,62	244,7	215,8	+ 13,4	273,8	273
3	4,4585	93,89	82,87	+ 13,3	105	104,8
4	1,0574	22,27	19,6	+ 13,5	24,9	24,8
5	0,4794	10,09	8,92	+ 13,1	11,2	11,28
6	0,1351	2,845	2,50	+ 13,4	3,18	3,16
7	0,0297	0,625	0,552	+ 13,2	0,6998	0,6985
				Mittel + 13,3 %		

Anmerkung. In den Spalten 6 und 7 ist das Gewicht und die Aktivität der Probe Nr. 1 willkürlich mit 1000 bezeichnet worden.

Ähnliche Versuche, die mit unserem Radiumerz durchgeführt wurden, ergaben im Mittel eine Korrektion von + 7,5 %. In diesem Falle wich der Versuch von den anderen nur darin ab, daß in einer besonderen Probe zuvor die Aktivität des reinen Erzes bestimmt und der gemessene

Betrag von der Aktivität des nach Hinzufügen von radioaktivem Bariumchlorid untersuchten Erzes abgezogen wurde. Diese Korrektionen — + 5,8 % für SiO_2, + 13,3 % für $BaCl_2$ und + 7,5 % für unser Erz — stellen eine Summe von Einflüssen zweier Faktoren dar:

1. Der Absorption von γ-Strahlen durch den untersuchten Körper selbst.

2. Der Ungleichmäßigkeit der scheinbaren Aktivität verschiedener Teile der Probe, und zwar, wie es bereits oben erwähnt wurde, ergeben die den Glaswänden näher gelegenen Partikeln eine höhere Aktivität.

Der erste Faktor verkleinert die scheinbare Aktivität der Probe und ergibt deshalb eine positive Korrektion. Der andere erhöht die Aktivität der Probe, ergibt also eine negative Korrektion. Da der Einfluß des ersten Faktors bedeutend größer ist als der des anderen, so ist die resultierende Korrektion positiv. Die angegebenen Korrektionen gelten infolgedessen nur für Gläser von 4 cm Durchmesser und 14 cm Höhe, für Messungen mit Elektroskopen mit ähnlichen Ausmaßen der Kammer, wie diejenigen der unseren, und beim Vergleich mit Kontrollpräparaten kleiner Dimensionen. Diese Korrektionen ermöglichen es, mit Hilfe eines einfachen Elektroskops die Gewinnung von Radium zu überwachen, da das Radium auf diesem Wege mit ausreichender Genauigkeit sowohl in den Rohstoffen, wie auch in den Halbfabrikaten und Nebenprodukten bestimmt werden kann.

In unserem Laboratorium ist in jüngster Zeit ein Elektroskop gebaut worden, dessen Empfindlichkeit noch höher als die des beschriebenen ist. Seine Charakteristik ist gleich ungefähr 2000 Teilstr./Min. für 1 mg Radiumelement. Der Fassungsraum des Instruments läßt die Unterbringung eines Becherglases mit 800 g des zu untersuchenden Erzes zu. Die natürliche Streuung des neuen Instruments beträgt ungefähr 0,4 Teilstr./Min. Seine Empfindlichkeit reicht bis zu $1{,}0 \cdot 10^{-10}$ g Ra in 1 g Substanz.

Zusammenfassung.

1. Die Messungen des Radiumgehalts verschiedener Stoffe mit Hilfe der γ-Strahlen bieten bestimmte Vorteile gegenüber anderen Verfahren, und zwar: a) sind die Messungen mit Hilfe der γ-Strahlen unvergleichlich genauer als die Messungen mit Hilfe von α-Strahlen; b) erfordern die γ-Messungen keine vorherige chemische Behandlung des zu untersuchenden Stoffes (Überführung des Radiums in lösliche Form), was bei dem Emanationsverfahren notwendig ist. Fernerhin sind die γ-Messungen

bedeutend rascher ausführbar, da, wie erwähnt, eine chemische Behandlung des Stoffes nicht erforderlich ist.

Die bis jetzt in der einschlägigen Literatur beschriebenen γ-Elektroskope ermöglichen es, den Radiumgehalt eines Stoffes bis zu $5 \cdot 10^{-9}$ g Ra in 1 g des Stoffes zu messen. Für genaue Messungen der Radioaktivität von Stoffen mit noch geringerem Radiumgehalt wurde ein γ-Elektroskop konstruiert mit einer Empfindlichkeit bis zu $2 \cdot 10^{-10}$ g Ra in 1 g des zu untersuchenden Stoffes. Ein derartiges γ-Elektroskop ist für die Überwachung der Radiumgewinnung auf den Radiumwerken der U. d. S. S. R. verwendet worden, die sehr armes Erz verarbeiten.

2. Um die Richtigkeit der Angaben unseres γ-Elektroskops nachzuprüfen, wurden Kontrollversuche ausgeführt. Um die Genauigkeit der Angaben zu steigern, wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das wesentlich darauf beruht, daß bei Untersuchungen wenig aktiver Substanzen die zu untersuchende Probe mit einem Normalpräparat von möglichst gleicher oder nahe gleicher Aktivität verglichen wird.

3. Es wurde eine Reihe von Proben verschiedener Stoffe — SiO_2 und $BaCl_2$ — mit bekanntem Radiumgehalt hergestellt und danach die praktischen Korrektionen für die Radiumbestimmungen in diesen Körpern ermittelt. Die Korrektionen betrugen für $BaCl_2$ + 13,3 %, für SiO_2 + 5,8 %, für das Erz + 7,5 %. Die Korrektionen gelten nur für Messungen mit Hilfe eines dem unseren gleich großen Elektroskops und für den Vergleich mit Normalpräparaten von Radium, deren Dimensionen klein sind (Röhrchen von 5 mm Durchmesser und 40 mm Länge). Das Vorhandensein von Proben verschiedener Stoffe mit bestimmtem Radiumgehalt ermöglicht es, ohne die Korrektionen zu berücksichtigen, den Radiumgehalt im fraglichen Stoffe zu bestimmen, indem er mit einer Probe desselben Stoffes mit bekanntem Radiumgehalt verglichen wird.

Moskau, Laboratorium des Trustes „Seltene Elemente".

Bestimmung und Erhaltung der Isohomogenität der Röntgenstrahlen bei Filtration.

Von **N. Mirolubow** und **J. Poroikow** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1929.)

Es wird eine physikalische Definition der isohomogenen Röntgenstrahlen angegeben. Ferner wird ein Verfahren zur Berechnung der Stärke des Vorfilters aus beliebigem Material zur Erhaltung von Strahlen von genügender Homogenität für ein beliebiges Absorptionsmedium mitgeteilt. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Die Frage betreffs der Filtration eines inhomogenen Röntgenstrahlenbündels ist von großer Wichtigkeit, da man es in der Praxis meist mit einem kontinuierlichen Spektrum zu tun hat. Sie gewinnt ein besonderes Interesse bei der Anwendung von Röntgenstrahlen in der Biologie, da hier die Kenntnis der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Strahlen wegen der verschiedenen Empfindlichkeit des lebenden Organismus für Strahlen verschiedener Qualität unbedingt notwendig ist. Daß wir heute eine umfangreiche Literatur über diese Frage haben, bestätigt die Richtigkeit des Gesagten. Es muß jedoch eingestanden werden, daß die aufgestellte Frage bis jetzt keine bestimmte Antwort gefunden hat, und die Ergebnisse der Arbeiten stimmen sogar bei denselben Autoren miteinander nicht überein. Es scheint uns dies auf eine gewisse Unexaktheit der physikalischen Begriffe, mit denen diese Autoren operieren, zurückzuführen zu sein.

Wir wollen hier die quantitative Seite, d. h. die Energieverteilung im Spektrum, unberührt lassen und nur den Versuch machen, eine Methode anzugeben, die mit einem gewissen Grade der Genauigkeit die qualitative Zusammensetzung der unter der einen oder anderen Bedingung angewandten Strahlen gewährleistet, indem wir einen physikalisch exakten Begriff der Isohomogenität einführen.

§ 1. Bestimmung der Isohomogenität. Da die Absorption eines homogenen (von bestimmter Wellenlänge λ) Strahlenbündels sehr gut erforscht ist, so ist das Bestreben natürlich, die Inhomogenität des Bündels in einer Weise zu vermindern (z. B. durch seine Filtration), daß es sich für ein bestimmtes Medium, wo die Strahlen wirken sollen, mit ausreichender Annäherung als ein gewisses mit einer entsprechenden Wellenlänge (λ_{eff}) homogenes Bündel verhalte. Es ist klar, daß für verschiedene Stoffe der Homogenitätsgrad auch ein verschiedener sein muß.

Bei Veränderung der Spannung an der Röhre findet eine große Veränderung in der qualitativen Zusammensetzung der Strahlen statt. Folglich: Wenn ein Strahlenbündel in einem gegebenen Medium bei gewisser Spannung und bestimmtem Filter sich mit einer gewissen Annäherung wie ein homogenes verhält, so wird es sich bei einer anderen Spannung in demselben Grade als ein homogenes nunmehr bei einem anderen Filter verhalten. Es entsteht die Frage, ob es möglich sei, dies Filter theoretisch zu bestimmen, da seine experimentelle Bestimmung mit großem Zeitverlust verbunden ist und eine entsprechende Apparatur benötigt. Zur Lösung dieser Frage scheint uns vor allen Dingen erforderlich, eine richtige Bestimmung des Homogenitätsgrades der Strahlen aufzustellen. Wir wollen sie durch die Anzahl der in ihren Wellenlängen enthaltenen Oktaven erfassen. Wenn somit n die Anzahl der Oktaven des filtrierten Strahlenbündels ist, so ist der Grad seiner Homogenität n. Bleibt beim Übergang von einer Spannung zur anderen die Oktavenzahl, d. h. der Homogenitätsgrad, dieselbe, so wollen wir sagen, daß die Strahlen isohomogen bleiben. Es leuchtet ein, daß eine solche Bestimmung der Isohomogenität einen vollständig klaren physikalischen Sinn hat, und zwar: Isohomogen sind solche Strahlen, bei denen das Verhältnis zwischen den äußersten* Wellenlängen im Spektrum konstant bleibt.

§ 2. Erhaltung der Isohomogenität. Die oben angeführte Bestimmung der Isohomogenität ermöglicht es, in sehr einfacher Weise die nötige Stärke des Filters bei gegebener Spannung und gegebenem Medium ausfindig zu machen, um mit entsprechender Annäherung den für den gegebenen Fall nötigen Grad der Homogenität zu erhalten. Ja noch mehr: es fällt nicht schwer, die Abhängigkeit der Stärke (d) des Vorfilters von der Spannung (V) zu bestimmen, d. h. es lassen sich Kurven $d = f(V)$ konstruieren, an denen entlang die Strahlen isohomogen bleiben.

Ein ähnlicher Versuch ist schon in der Arbeit von Holthusen und Gollwitzer** gemacht worden, nämlich ein Diagramm herzustellen, nach dem das zur Erhaltung des einen oder anderen Grades von Homogenität der Strahlen bei gegebener Spannung erforderliche Vorfilter bestimmt werden kann. Doch wird der Begriff des Homogenitätsgrades von ihnen nicht bestimmt, und die Größen, von denen sie ausgehen, sind die Halbwertschicht (HWS) und Spannung. Dabei nehmen sie an, daß für

* Im weiteren wollen wir zeigen, wie im Spektrum filtrierter Strahlen die längste Welle bestimmt wird.

** Strahlentherapie **26**, 101, 1927.

ein homogenes Strahlenbündel die HWS der dritten Potenz der Spannung proportional sei. Uns scheint es, daß die Isohomogenität dieser Kurven nicht als erwiesen gelten kann. In der Tat gilt keine solche Abhängigkeit der HWS von der Spannung, sogar nicht für ein homogenes Stahlenbündel, dessen Wellenlänge der äußeren (auf der Seite der kurzen Wellenlängen) Grenze des Spektrums entspricht. Folglich mögen die von den Autoren für beliebige λ_{eff} aufgestellten Kurven diesen Bedingungen auch nicht genügen*.

Indem wir von den in § 1 dargelegten Betrachtungen ausgehen, können wir in folgender Weise die Stärke des zur Erhaltung von Strahlen gegebener Homogenität nötigen Filters mit einer bestimmten Genauigkeit für die gegebene Spannung berechnen.

Bekanntlich ist die Intensität (J) eines homogenen Strahlenbündels von der Wellenlänge λ beim Durchgang durch ein Filterlager von der Stärke d gleich

$$J = J_0 e^{-\mu d},$$

wobei μ der Linearkoeffizient der Abschwächung ist und die Summe der Linearkoeffizienten der Absorption $\bar{\mu}$ und Zerstreuung σ darstellt

$$\mu = \bar{\mu} + \sigma.$$

Ferner ist bekannt, daß $\frac{\bar{\mu}}{\varrho} = \alpha \lambda^3$, wobei α konstant und von den physikalischen Eigenschaften des Filters abhängig ist, $\frac{\sigma}{\varrho} = \beta$ konstant ist und auch nur von den physikalischen Eigenschaften des Filters in ziemlich weiten Grenzen der Wellenlängen eines schmalen Strahlenbündels abhängt; ϱ ist die Dichte des Filters. Folglich:

$$\frac{\mu}{\varrho} = \alpha \lambda^3 + \beta.$$

Da die minimale Wellenlänge λ_0 im Spektrum mit der maximalen Spannung V an der Röhre in dem bekannten Abhängigkeitsverhältnis

$$\lambda_0(\text{Å}) = \frac{12{,}34}{V(\text{kV})}$$

steht, so ist die der rechtsliegenden Grenze der n-ten Oktave entsprechende Wellenlänge (die maximale Wellenlänge der n-ten Oktave) λ_n offenbar

$$\lambda_n = \lambda_0 \cdot 2^n = \frac{A}{V},$$

wobei $A = 12{,}34 \cdot 2^n$.

* Aus den Daten der letzten Arbeit von Rajewsky läßt sich ersehen, daß dieser Abhängigkeit tatsächlich nicht genügt wird (Strahlentherapie **30**, 555, 1928).

Wenn die λ_n entsprechende Intensität J_n^0 p-mal verringert werden muß, so muß

$$\lg \frac{J_n^0}{J_n} = \mu_n d = \lg p$$

sein.

Indem wir statt μ_n seinen Ausdruck durch λ_n setzen und die vorhergehende Gleichung nach d auflösen, haben wir

$$d = \frac{C V^3}{a + b V^3} = f(V, n, p), \tag{1}$$

wo $C = \lg p$, $a(n) = \alpha \varrho A^3$, $b = \beta \varrho$.

Folglich können wir für eine beliebige Spannung mit einem beliebigen Grade von Annäherung p eine Größe von d finden, die die gegebene Anzahl n von Oktaven (Homogenitätsgrad) sichert. Kurven, welche der Gleichung (1) genügen, können mit Recht isohomogen, in dem Sinne, wie es in § 1 dargelegt wurde, genannt werden.

§ 3. Vergleich der Rechnungsresultate mit experimentellen Ergebnissen. Indem wir zu den praktischen Schlüssen, zu welchen die dargelegten Betrachtungen führen können, übergehen, wollen wir die Gleichung (1) einer eingehenden Betrachtung unterziehen. Wie wir sehen, wird die Stärke d des Vorfilters, außer der Größe der Spannung V, durch zwei Parameter n und p bestimmt. Über die Wahl dieser beiden Parameter läßt sich folgendes sagen.

Die Wahl der Größe von p ist mehr oder weniger willkürlich, doch muß sie jedenfalls so angesetzt werden, daß (falls eine Beschränkung des gegebenen Spektrums auf n Oktaven erwünscht ist) die Intensitäten der Linien der Oktaven $n + 1$, $n + 2$, ... als nicht vorhanden angesehen werden können. Es scheint uns, daß es für praktische Zwecke mehr als ausreichend ist, eine solche Größe von p anzusetzen, daß die Intensität der maximalen Wellenlänge der n-ten Oktave nach ihrem Durchgang durch das Filter 0,1 % ihrer ursprünglichen Intensität ausmacht. Offenbar wird dann die Linienintensität jeder folgenden Oktave ($n + 1$, $n + 2$, ...) in noch größerem Maße abnehmen. Im weiteren werden wir auch bei der Berechnung diese Größe für p, d. h. $p = 1000$, annehmen.

Was den Parameter n anbetrifft, so bleibt seine Größe unbestimmt. Wenn jedoch auch nur ein experimenteller Punkt vorhanden ist, der die nötige Stärke des Vorfilters bei gegebener Spannung und gegebenem Medium ergibt, so bietet dies schon die Möglichkeit, auf reinem Rechnungswege die für dasselbe Medium bei anderen Spannungen nötigen Vorfilter zu bestimmen. In der Tat, wenn es durch das Experiment festgestellt ist.

daß ein bestimmter Homogenitätsgrad der Strahlen bei gegebener Spannung ausreicht, damit sich die Strahlen in dem zu erforschenden Medium als homogene verhalten, so wird bei höheren Spannungen ein solcher Grad mehr als ausreichend sein. Es wird sich kein großer Fehler ergeben (wie ein Vergleich mit dem Experiment zeigt), wenn dieselbe Homogenität n für etwas kleinere Spannungen als diejenige, welche dem experimentellen Punkt entspricht, beibehalten wird.

Wenn wir von den experimentellen Daten Rajewskys* ausgehen, so sehen wir, daß z. B. für Aluminium (um so mehr für biologische Objekte) ein bei 150 kV an der Röhre gewonnenes Strahlenbündel in genügendem Maße homogen wird, wenn es durch 0,5 mm Cu filtriert wird. Durch Einsetzen in die Formel (1): $d = 0{,}5$ mm Cu, $V = 150$ kV, $p = 1000$, $\lambda_0 = 0{,}08234$ Å, erhalten wir**

$$n = 2{,}5.$$

In Fig. 1 sind die Kurven (kontinuierliche)

$$d = f(V, n, p)$$

für verschiedene n und gleiches p dargestellt.

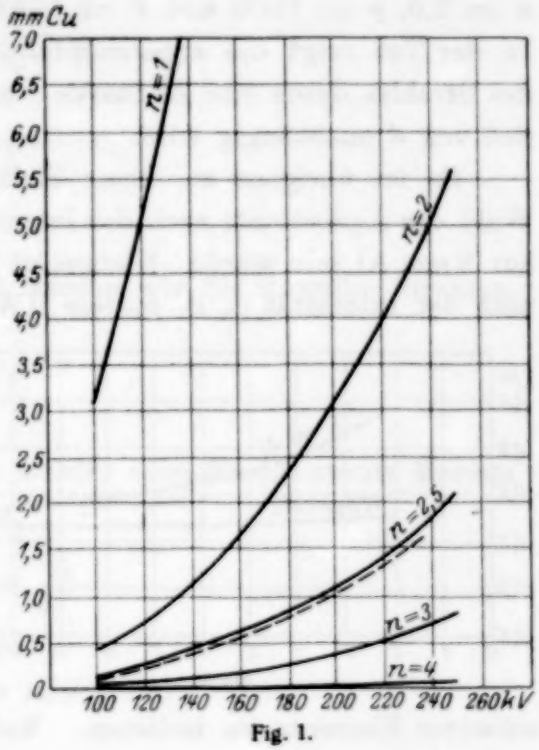


Fig. 1.

Wie aus der Zeichnung zu ersehen, fällt die $n = 2{,}5$ entsprechende Kurve beinahe genau mit der experimentellen Kurve (gestrichelte) Rajewskys zusammen.

Die folgende Tabelle 1 zeigt für verschiedene Spannungen (V) die zugehörigen Zahlengrößen der Stärke (d) bei $n = 2{,}5$.

Somit kann angenommen werden, daß im Gebiet der Spannungen von 100 bis 250 kV ein Strahlenbündel, das nach Passieren eines Filters mit einer Genauigkeit bis zu 0,1 % von dem ursprünglichen Spektrum 2,5 Oktaven übrigläßt, für biologische Zwecke ausreichend homogen wird. In diesem Falle können wir feststellen, welches die Stärke eines Filters

* l. c.

** Der Ausdruck für μ ist Richtmyer, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen **35**, 929, 1927, entnommen.

Tabelle 1.

kV	λ_0 (Å)	n	λ_n (Å)	d ber. cm	d beob. cm
100	0,1234	2,5	0,6989	0,014	0,013
150	0,0823	2,5	0,4556	0,050	0,051
200	0,0617	2,5	0,3490	0,115	0,103
225	0,0549	2,5	0,3106	0,143	0,131
250	0,0493	2,5	0,2790	0,218	—

nicht aus Kupfer, sondern aus irgend einem anderen Element sein muß. Wenn wir z. B. Al nehmen, so werden wir nach der Formel (1) bei $n = 2{,}5$, $p = 1000$ und $V = 150$ kV die Größe $d = 17{,}5$ mm finden. In der Tat zeigt die experimentelle Kurve (Fig. 2), daß nach Passieren des Strahles durch eine Al-Stärke von 17,5 mm die Größe von μ konstant und von d unabhängig wird.

Es ist übrigens an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß bei der Wahl des Äquivalents nach der Intensität dies Äquivalent für 0,5 mm Cu nur 9 mm Al sein würde. Hieraus ist klar ersichtlich, daß das Äquivalent nach der Intensität (z. B. mittels HWS) in keinem Falle als Äquivalent im Sinne von Homogenität dienen kann, da die Strahlenqualität in diesen Fällen eine ganz andere ist. Außerdem ist es klar, daß es bei Filtration zum Zwecke der Erhaltung der Strahlenhomogenität energetisch weit vorteilhafter ist, sich schwerer Elemente zu bedienen. Natürlich wird sich auch in unserem Falle keine volle Äquivalenz hinsichtlich der Intensitätsverteilung in den nachbleibenden Oktaven ergeben. So zeigt die Erfahrung, daß wir bei 150 kV und Vorfilter von 0,5 mm Cu $\lambda_{eff} = 0{,}165$ Å (Rajewsky*) haben, während wir für 17,5 mm Al experimentell $\lambda_{eff} = 0{,}21$ Å erhielten. Freilich ist der Unterschied sehr gering, doch wird er um so größer, je kleiner die gewählte Spannung als 150 kV ist (bei einer 150 kV übersteigenden Spannung wird der Unterschied offenbar kleiner sein).

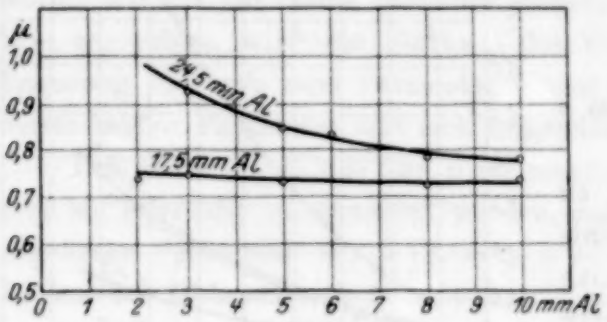


Fig. 2.

§ 4. Bestimmung der Vorfilterstärke für verschiedene Medien. Von einem gegebenem Strahlenbündel seien n Oktaven abfiltriert,

* l. c.

wobei die minimale Wellenlänge λ_0 und die maximale (der n-ten Oktave) λ_1 seien. Es werden dann nach dem Passieren dieser filtrierten Strahlen durch ein Medium von 1 cm Stärke die zu λ_0 und λ_1 zugehörigen Intensitäten

$$J'_{\lambda_0} = J_{\lambda_0} e^{-\mu_0},$$
$$J'_{\lambda_1} = J_{\lambda_1} e^{-\mu_1}$$

sein.

Offenbar können wir für die gegebenen V und n

$$\mu_1 = k\mu_0$$

setzen, wo k eine gewisse Zahl größer als Eins ist:

$$k = \frac{\alpha\lambda_1^3 + \beta}{\alpha\lambda_0^3 + \beta}.$$

Hieraus folgt

$$\frac{J'_{\lambda_0}}{J'_{\lambda_1}} = B e^{\mu_0 (k-1)},$$

wobei $B = \frac{J_{\lambda_0}}{J_{\lambda_1}}$ ist.

Für irgend ein anderes Medium werden wir für dasselbe Strahlenbündel

$$\frac{J''_{\lambda_0}}{J''_{\lambda_1}} = B e^{\mu'_0 (k'-}$$

haben.

Wir werden annehmen, daß das Bündel auch für das zweite Medium homogen bleibt, wenn die Bedingung

$$\frac{J'_{\lambda_0}}{J'_{\lambda_1}} = \frac{J''_{\lambda_0}}{J''_{\lambda_1}} \tag{2}$$

eingehalten wird, d. h. wenn

$$\mu_0 (k-1) = \mu'_0 (k'-1)$$

ist. Folglich ist

$$k' = \frac{\mu_0}{\mu'_0} (k-1) + 1.$$

Wenn somit für irgend ein Medium die bei gegebener Spannung für das Erhalten eines ausreichend homogenen Strahlenbündels nötige Oktavenanzahl n. d. h. λ_1, bekannt ist, so werden wir, indem wir k' nach der vorhergehenden Formel bestimmen, das entsprechende λ'_1, d. h. die für das zweite Medium notwendige Oktavenanzahl n', leicht finden. Wenn n' bekannt ist, so können wir nach Formel (1) die Stärke des Vorfilters (d) finden.

In der Tabelle 2 sind die Resultate der Berechnung für Strahlen bei 150 kV an der Röhre für die Elemente C, Al, Fe, Cu aufgeführt.

Bei der Berechnung sind wir von der nach Rajewskys* Experimenten für Al genügenden Oktavenanzahl 2,5 ausgegangen.

Tabelle 2.

Elemente	Dichte	k	n	λ_{eff} (Å)	λ_k (Å)
C (6)	1,5	16,6	3,8	0,24	0,462
Al (13)	2,6	9,55	2,5	0,165	0,216
Fe (26)	7,8	2,92	1,0	0,108	0,116
Cu (29)	8,9	2,40	0,82	0,102	0,108

Die in Tabelle 2 aufgeführten Größen von λ_{eff} wurden folgendermaßen gewonnen. Die Erfüllung der Bedingung (2) bedeutet, daß beim Übergang von einem Medium zu einem anderen die relative Lage von λ_{eff} im Spektrum unverändert bleibt.

Folglich ist es bei Kenntnis der Oktavenanzahl sowohl wie der Lage von λ_{eff} für Al nach den Daten von Rajewsky ein leichtes, für eine beliebige Oktavenanzahl λ_{eff} zu berechnen.

Nicht ohne Interesse ist der Hinweis darauf, daß unsere Voraussetzung betreffs der Existenz der Gleichung (2) zu einer sehr wichtigen Folgerung führt, nämlich daß

$$\lambda_{eff} = \frac{B}{V}$$

(wobei B für das gegebene Medium konstant und V die Spannung an der Röhre ist) ist, wozu Rajewsky* auf experimentellem Wege gelangte.

Die erhaltene Größe von λ_{eff} zeigt, daß in allen Fällen

$$\lambda_{eff} < \lambda_k,$$

wo λ_k die Wellenlänge, welche wir die kritische nennen wollen, nach der Gleichung

$$\alpha \lambda_k^3 = \beta$$

berechnet wird, was noch einmal die Richtigkeit der vorhergehenden Ausführungen und der aus ihnen gefolgerten Resultate bestätigt**.

Zusammenfassung. Die Ergebnisse unserer Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es ist der physikalische Begriff von Strahlen gleichen Homogenitätsgrades (isohomogene Strahlen) als die dieselbe Oktavenanzahl enthaltenden Strahlen aufgestellt worden.

---

* l. c.

** Vgl. z. B. Grossmann, Phys. u. techn. Grundl. d. Röntgentherapie, 1925.

2. Es ist eine gegenseitige Abhängigkeit zwischen Vorfilter und Spannung nachgewiesen, die es ermöglicht, die Isohomogenitätskurven (Kurven, längs welcher der Strahlenhomogenitätsgrad konstant bleibt) aufzubauen.

3. Wenn eine auf experimentellem Wege bestimmte Vorfilterstärke bei irgendwelcher Spannung für irgend ein Medium (in unserem Falle 0,5 mm Cu bei 150 kV für Al) vorhanden ist, so ermöglicht dies die Stärke des Vorfilters aus einem beliebigen Material zu berechnen, die in demselben Maße homogene Strahlen für beliebige andere beleuchtete Medien liefern wird.

4. Die gewonnenen Resultate fallen mit den von Rajewsky auf experimentellem Wege erhaltenen Daten zusammen und sind durch die im Laboratorium ausgeführten Experimente bestätigt worden.

Wir halten es für unsere angenehme Pflicht, Herrn Prof. S. N. Ussaty für sein ständiges Interesse an unserer Arbeit und seinen Beistand bei ihrer Durchführung unseren herzlichen Dank auszusprechen.

Leningrad, Hauptkammer für Maße und Gewichte, Dezember 1928.

Eine Anwendung der Elektronenbeugung auf die Untersuchung der Gasadsorption.

Von **L. H. Germer** in New York.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1929.)

Unter passenden Experimentalbedingungen erhält man Beugungsdiagramme von vier ganz verschiedenen Arten bei der Elektronenstreuung durch einen Nickeleinkristall. Von diesen vier schreiben wir eine dem Raumgitter des Metalls, eine der obersten Schicht der Metallatome, eine einer monatomischen Gasschicht und eine einer tiefen Gasschicht zu. Aus diesen Erscheinungen folgern wir einige Schlüsse über Gasadsorption. Hier haben wir eine neue und wichtige Methode der Kristallanalyse.

In der Abhandlung von Herrn Dr. C. J. Davisson und dem Verfasser, Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*, haben wir verschiedene Folgerungen über die Ablagerung von Gasatomen auf der Oberfläche unseres beugenden Kristalls veröffentlicht. Diese Folgerungen haben wir aus den vom adsorbierten Gase erzeugten Veränderungen der Elektronenbeugung hergeleitet. Es ist uns kürzlich gelungen, weitere Schlüsse über Gasadsorption durch tiefere Analyse unserer ursprünglichen Daten zu ziehen. Zugleich mit der Vorführung dieser neuen Schlüsse benutzte ich die Gelegenheit, die Daten, woraus wir unsere früheren Folgerungen gezogen haben, ausführlicher zu beschreiben.

In unserer im Physical Review erschienenen Abhandlung haben wir gezeigt, daß beim Aufprallen eines Elektronenbündels auf einen Nickeleinkristall Erscheinungen auftreten, die wesentlich denjenigen Beugungserscheinungen ähnlich sind, die man beobachten würde, wenn das Elektronenbündel von kontrollierbarer Geschwindigkeit durch einen Röntgenstrahl von kontrollierbarer Wellenlänge ersetzt wäre. Die durch Elektronenstreuung erzeugten Beugungsdiagramme sind aber beträchtlich verwickelter als das entsprechende durch Röntgenstrahlen erzeugte Beugungsdiagramm. Wir haben bewiesen, daß in der Elektronenstreuung Beugungserscheinungen von vier ganz verschiedenen Arten hervortreten können. Von diesen vier Arten werden zwei von im Kristallgitter liegenden Nickelatomen verursacht, während die zwei anderen der auf der Oberfläche adsorbierten Gasschicht zuzuschreiben sind. Die relativen Intensitäten dieser vier Arten von Beugungsdiagrammen werden durch

* C. J. Davisson und L. H. Germer, Phys. Rev. (2) **30**, 705 ff., 1927.

die Quantität des auf der Kristalloberfläche adsorbierten Gases und auch durch die Temperatur der Oberfläche bestimmt.

Die erste Veröffentlichung unserer Entdeckung der Elektronenbeugung geschah in einem kurzen Bericht in „Nature“ *. Damals hatten wir schon zwei dieser Arten von Elektronenbeugungsdiagrammen entdeckt und streng zwischen ihnen unterschieden. Die erste Art, die wir später unter allen Zuständen vorherrschend gefunden haben, war das normale, vom Raumgitter des Nickelkristalls verursachte Beugungsdiagramm. Es entspricht einem Lauediagramm, wie man es durch die Wechselwirkung eines Strahles heterogener Röntgenlichtwellen und eines Einkristalls erhalten würde. Die zweite Art von Beugungsdiagrammen bestand aus einer merkwürdigen, aber sehr einfachen Gruppe von zwölf Elektronenbeugungsstrahlen, die wir, zur Zeit ihrer Entdeckung, „anomalous beams“ genannt haben.

Zur Zeit der Veröffentlichung unseres Berichtes in „Nature“ war der Versuchskristall nach Abschmelzen der Röhre von der Pumpe nicht weiter erhitzt worden. Später wurde der Kristall durch Elektronenbombardement wiederholt erhitzt. Als Folge dieser Erhitzungen wurde das aus den sogenannten „anomalous beams“ bestehende Beugungsdiagramm (Diagramm zweiter Art) ganz vernichtet; im Gegenteil wurde das Diagramm erster Art in hohem Grade verstärkt. Gleichzeitig sind zum ersten Male Diagramme zwei ganz neuer Arten erschienen. Diese waren ziemlich kurzlebig. Beide verschwanden vollständig innerhalb weniger Stunden nach Erhitzung des Kristalls. Nach einer anfänglichen auf eine solche Erhitzung folgenden Zunahme wurde auch das Beugungsdiagramm erster Art allmählich schwächer, änderte sich aber sehr viel langsamer als die zwei neuen. Nach Verlauf mehrerer Tage konnte man das Beugungsdiagramm zweiter Art wiederfinden. Zuerst waren die Strahlen dieses Diagramms fast nicht wahrnehmbar, aber sie wurden nach und nach stärker, während das Beugungsdiagramm erster Art schwächer wurde.

Viele dem eben beschriebenen mehr oder minder ähnliche Versuche wurden ausgeführt. Nach der ersten Erhitzung des Kristalls war die Geschwindigkeit der oben geschilderten Veränderungen von Fall zu Fall sehr verschieden. Diese Veränderungen gingen sehr langsam vor sich, unter Bedingungen, wo wir berechtigt waren, das Vakuum als ungewöhnlich hoch zu schätzen. Sie gingen schneller vor sich, wenn das Vakuum, wie wir wußten, verhältnismäßig schlecht war. Wir haben daraus geschlossen,

* C. J. Davisson und L. H. Germer, Nature **119**, 558, 1927.

daß die Veränderungen der Beugungsdiagramme, die man während der auf eine Erhitzung des Kristalls folgenden Zeit bemerkte, durch allmähliche Gasadsorption auf der Kristalloberfläche verursacht wurden. Die Beugungsdiagramme der zwei neuen Arten mußten an einer sauberen oder fast sauberen Oberfläche entstehen; ihr vollständiges Verschwinden bewies zwingend, daß die Oberfläche mit einer wenigstens monatomischen Gasschicht bedeckt war*. Als sie verschwanden, war das Beugungsdiagramm erster Art noch kaum geschwächt; daraus haben wir geschlossen, daß, wenn dies später erheblich geschwächt war, die Kristalloberfläche unter vielen atomischen Gasschichten verdeckt lag. Ferner konnten wir daraus schließen, daß das Beugungsdiagramm zweiter Art der Gashaut zuzuschreiben sei, und daß es vieler atomischer Gasschichten bedürfe, es zu erzeugen.

In Fig. 1 bis 4 zeige ich eine graphische Darstellung einiger Elektronenstrahlen aus dem Diagramm erster Art. Die Kurven dieser Figuren zeigen den Einfluß des auf der Kristalloberfläche adsorbierten Gases auf die Intensitäten der aus dem Raumgitter des Kristalls entstehenden Beugungsstrahlen. In diesen Figuren werden die Elektronenbeugungsstrahlen durch Millersche Indizes oder Gitterparameter, wie in der Spektroskopie der Röntgenstrahlen, bezeichnet. Da die Brechungsindizes der Elektronenwellen, die in unseren Versuchen vorkommen, von Eins merklich verschieden sind, war die Kenntnis ihrer Werte für die Festsetzung dieser Parameter unentbehrlich. Diese Werte sind durch unsere Versuche über Elektronenreflexion** bestimmt worden. Zwar sind die Werte der Gitterparameter und der Brechungsindizes von Bethe*** und anderen aus unseren früheren Daten richtig erraten worden; doch sind wir der Ansicht, daß jene Daten noch nicht zureichend waren, um solche Schlüsse zu begründen.

Fig. 1 zeigt zwei Elektronenstreuungskurven, die einer (422)-Reflexion entsprechen. Diese Reflexion kommt bei einer Elektronenwellenlänge von 1,52 Å vor. Die Kurve links wurde nach Abschmelzen der Röhre von der Pumpe gemessen, jedoch bevor irgend eine weitere Erhitzung unternommen wurde. In der Kurve rechts sieht man denselben Beugungsstrahl, wie er bald nach der Erhitzung des Kristalls hervortrat. Aus den

---

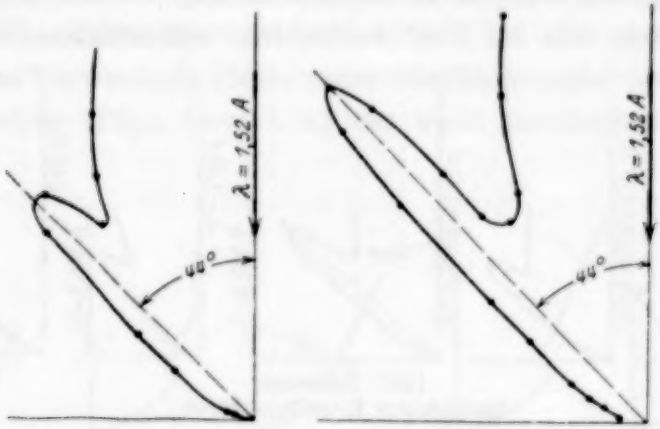
* Wir haben keine die Eigenschaften des adsorbierten Gases betreffende Auskunft erlangt. Unter dem sich auf dieses Gas beziehende Wort „Atom" verstehe man hier durchaus entweder Atom oder Molekül.

** C. J. Davisson und L. H. Germer, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 619 ff., 1928.

*** H. Bethe, Naturwissenschaften **16**, 333, 1928.

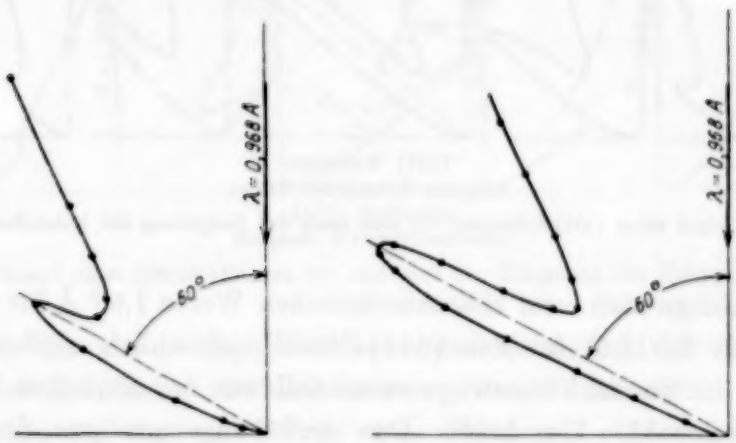
eben erwähnten Gründen wissen wir, daß diese Kurve bei verhältnismäßig sauberer Metalloberfläche gemessen wurde, während die frühere einer mit vielen aus Gasatomen bestehenden Schichten bedeckten Oberfläche entspricht.

Fig. 2 ist Fig. 1 ähnlich. Sie zeigt, wie die Intensität einer (622)-Reflexion zunahm, als die Kristalloberfläche durch Erhitzung gereinigt



{422} Reflexion. Gasbedeckte Oberfläche. {422} Reflexion. Entgaste Oberfläche.

Fig. 1. Die Wirkung der Entgasung der Kristalloberfläche auf die Intensität des Elektronenbeugungsstrahles, dessen Gitterparameter (422) sind.



{622} Reflexion. Gasbedeckte Oberfläche {622} Reflexion. Entgaste Oberfläche.

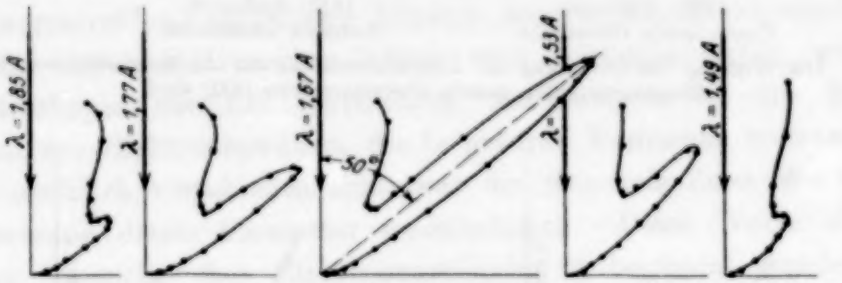
Fig. 2. Einfluß der Entgasung der Kristalloberfläche auf einen (622)-Beugungsstrahl.

wurde. Nachdem die Erhitzung unterbrochen wurde, sammelte sich Gas allmählich wieder auf der Oberfläche. Die starken zur rechten Seite der Fig. 1 und 2 dargestellten Beugungsstrahlen wurden allmählich schwächer bis sie endlich die durch die links liegenden Kurven dargestellten Intensitäten hatten. Die für diese Veränderung notwendige Zeit hing

von dem Druck in der Röhre ab; sie schwankte von mehreren Minuten bis zu vielen Wochen.

Fig. 3 zeigt den Einfluß der Entgasung der Nickeloberfläche auf die Intensität einer (331)-Reflexion, und Fig. 4 den Einfluß auf eine (551)-Reflexion. Aus den Kurven beiderseits der Mittelpunkte dieser Figuren sieht man, daß ein Beugungsstrahl nur bei ziemlich genauer Justierung der Wellenlänge stark erscheint. Die Justierung braucht aber keineswegs so genau zu sein wie bei Röntgenstrahlen; mit anderen Worten, wenn

{331} Reflexion.
Gasbedeckte Kristalloberfläche.



{331} Reflexion.
Entgaste Kristalloberfläche.

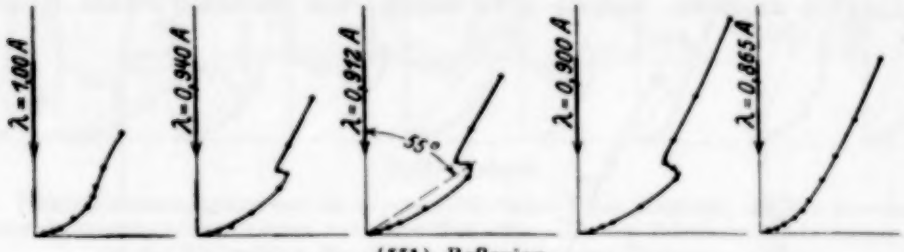
Fig. 3. Verlauf einer (331)-Reflexion vor und nach der Entgasung der Kristalloberfläche.

die Wellenlänge sich vom charakteristischen Werte 1,67 Å für den (331)-Strahl [oder 0,912 Å für den (551)-Strahl] allmählich entfernt, so verschwindet der Strahl keineswegs so schnell wie bei ähnlichen Umständen ein Röntgenstrahl. Das heißt: Das Auflösungsvermögen des Kristalls ist nicht so hoch für Elektronenwellen wie für Röntgenwellen von vergleichbaren Wellenlängen. Als Ursache dieses Unterschieds erblicken wir das viel geringere Eindringungsvermögen der Elektronenwellen in das Metall *.

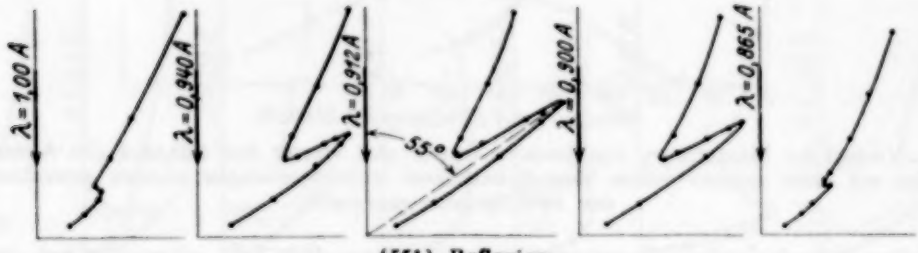
* Die unteren Kurven in Fig. 3 zeigen die Daten, woraus wir früher das Abklingen des Elektronenstrahles beim Eindringen in den Kristall berechnet haben. Die unteren Kurven der Fig. 4 sind aber für eine solche Berechnung nicht zureichend. Wir haben diese Gegenstände in unserer ersten Abhandlung betrachtet.

Gerade der Geringfügigkeit des Eindringungsvermögens ist es zuzuschreiben, daß das aus unserem Nickelkristall entstehende Beugungsdiagramm gegen adsorbiertes Gas so sehr empfindlich ist, und die Erscheinungen so verwickelt sind. Die Tatsache, daß Elektronenwellen durch die oberflächlichen Kristallatome intensiv zerstreut werden und infolgedessen durch Eindringen in den Kristall sehr bald erlöschen, bietet uns die Möglichkeit, Kristalloberflächen durch die Beugung von Elektronenwellen zu studieren.

Die erste Verwendung dieser neuen Oberflächenuntersuchungsmethode war die Analyse (Phys. Rev., l. c.) der zwei kurzdauernden Beugungs-



{551} Reflexion.
Gasbedeckte Kristalloberfläche.



{551} Reflexion.
Entgaste Kristalloberfläche.

Fig. 4. Verlauf einer (551)-Reflexion vor und nach der Entgasung der Kristalloberfläche.

diagramme, die nur geringe Zeit nach der Reinigung der Kristalloberfläche durch Erhitzung merklich waren. Von diesen zwei Diagrammen erschien eins, das ich als Diagramm dritter Art bezeichne, sobald der Kristall abgekühlt war. Die diesem Diagramm gehörenden Strahlen waren gegen die Oberfläche sehr wenig geneigt, und allem Anscheine nach waren sie Beugungsstrahlen des aus den in der Oberfläche liegenden Atomreihen bestehenden linearen Gitters. In jedem Hauptazimut erschienen solche Strahlen; und der daraus berechnete Abstand der Atomreihen entsprach in jedem Falle dem zu erwartenden Werte — d. h. dem Abstand der zu diesem Azimut senkrechten Atomreihen. Figuren, die Strahlen dieser Art in den Hauptazimuten darstellen,

wurden in unserer ursprünglichen Abhandlung veröffentlicht (l. c., Fig. 14 bis 16).

Die Abhängigkeit der Intensität eines Beugungsstrahles dieser dritten Art von der Zeit nach Entfernung des oberflächlichen Gases durch Erhitzen des Kristalls ist durch die als „3. Art" in Fig. 5 bezeichnete Kurve dargestellt. (Der Kristall wurde erst ungefähr zwanzig Minuten nach der Erhitzung abgekühlt.) Wir haben früher geschlossen, daß die Oberfläche durchaus gasfrei sei, wenn diese Strahlen am stärksten sind, und daß diese Strahlen gegen Gas so sehr empfindlich sind, daß sie schon vor Vervollständigung der ersten monatomischen Gasschicht ziemlich schwach geworden seien. Diesen Zustand, den wir als den einer ganz reinen Oberfläche ansehen, konnte man durch eine ziemlich milde Erhitzung

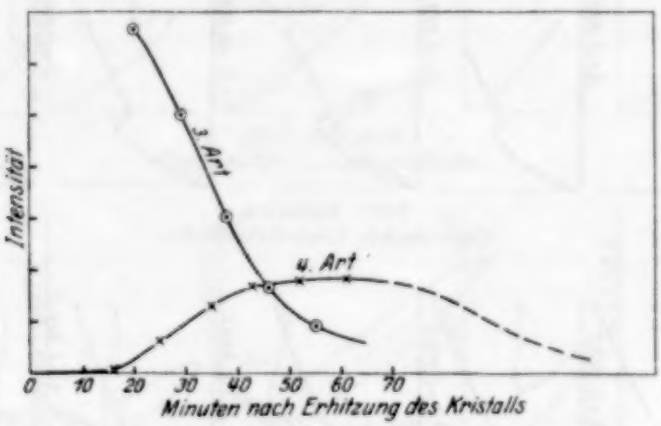


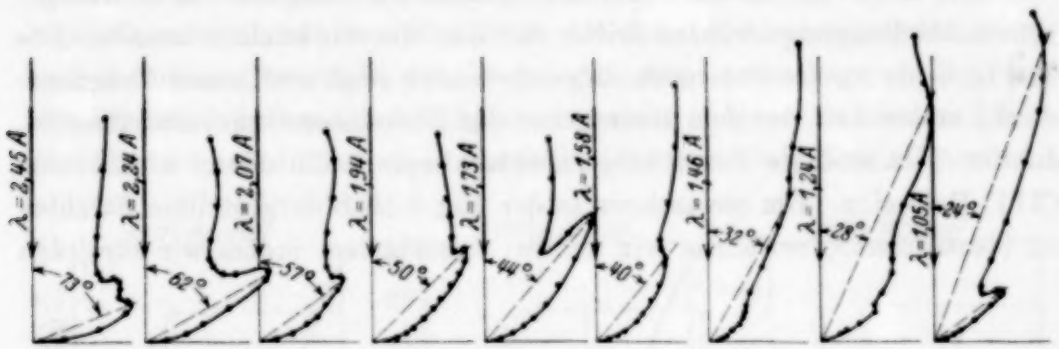
Fig. 5. Verlauf der Intensitäten von Strahlen dritter und vierter Art während des Ansammelns von Gas auf einer anfangs reinen Kristalloberfläche. (Die Messungen wurden abwechselnd an den zwei Strahlen angestellt.)

erreichen, wobei die Temperatur auf etwa 300° C abgeschätzt wurde. Der Schluß, daß durch eine so schwache Erhitzung die Oberfläche ganz entgast werden kann, ist deshalb bedeutsam, weil er mit anderen betreffs adsorbierten Gasen aus photoelektrischen und thermionischen Messungen gezogenen Folgerungen nicht übereinzustimmen scheint.

Kurzdauernde Elektronenbeugungsstrahlen noch einer anderen Art erschienen einige Zeit nach vollständiger Abkühlung eines vorher erhitzten Kristalls. Das aus diesen Strahlen bestehende Diagramm bezeichne ich als Diagramm vierter Art. Diese Strahlen vierter Art konnte man nicht bemerken, bis das Beugungsdiagramm dritter Art von seiner Maximalintensität beträchtlich abgenommen hatte, und sie erreichten ihre höchste Intensität erst, als die Strahlen dritter Art beinahe verschwunden waren. Die in Fig. 5 als „4. Art" bezeichnete Kurve stellt die Lebensgeschichte eines typischen Strahles dieser Art zur Schau. In diesem Falle wurden die

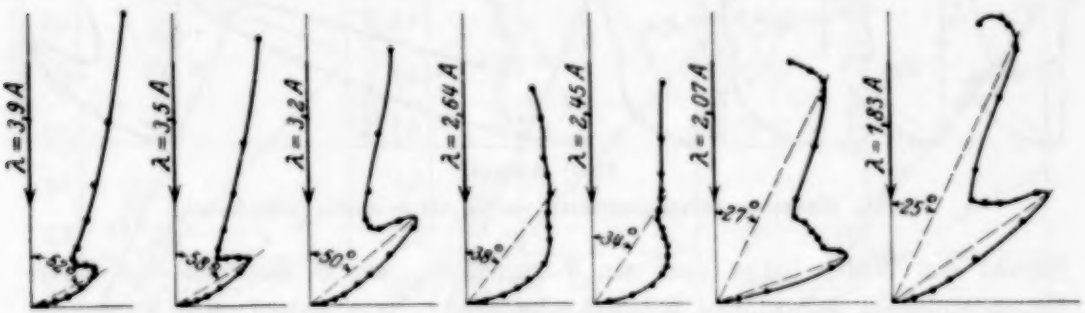
Messungen nach 61 Minuten nicht weiter fortgesetzt. Die gestrichelte Verlängerung der Kurve stellt ihren wahrscheinlichen Verlauf dar, wie wir ihn aus anderen Versuchen geschätzt haben.

Bei den in Fig. 5 vorgeführten Messungen war das Vakuum sozusagen von mittlerer Qualität, weder das höchste noch das niedrigste, das wir in der Röhre erzielen konnten. Beim höchsten erreichbaren



(110) Azimut.

Fig. 6. Elektronenstreuungskurven in einem (110)-Azimut des Kristalls, die die kurzdauernden Elektronenbeugungsstrahlen vierter Art darstellen. An jeden den Primärstrahl bezeichnenden Pfeil ist die Wellenlänge der die Kurve erzeugenden Elektronen gesetzt.



(111) Azimut.

Fig. 7. Elektronenbeugungsstrahlen vierter Art in einem (111)-Azimut.

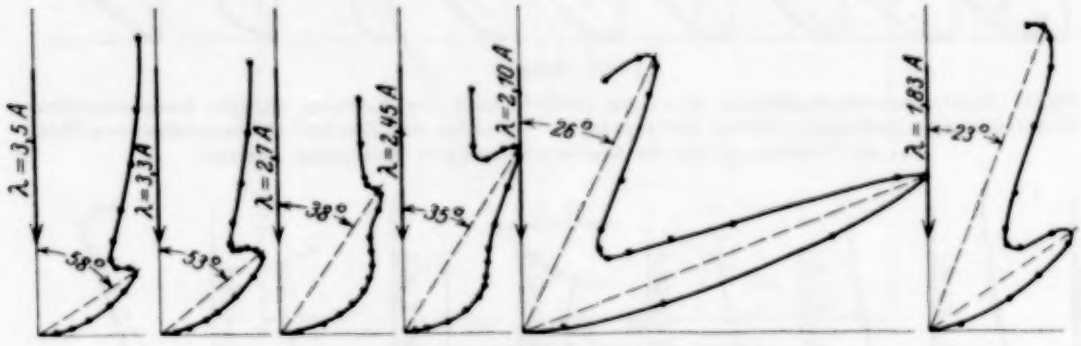
Vakuum gingen die Intensitätsveränderungen mehr als zwanzigmal langsamer vor sich als im Falle der Fig. 5, und bei unserem schlechtesten Vakuum gingen sie so rasch vor sich, daß man die Beugungsdiagramme dritter und vierter Art gar nicht finden konnte.

Das ganze Beugungsdiagramm vierter Art wird in den Fig. 6 bis 8 dargestellt*. Diese Figuren bestehen aus Elektronenstreuungskurven, die

* Man erinnert sich, daß wir eine (111)-Fläche eines Nickeleinkristalls senkrecht mit Elektronen beschossen. Jedes Azimut des Kristalls bezeichneten wir durch die Gitterparameter der dichtesten Atomebene, dessen Normale in dem Azimut und in oder über der Kristalloberfläche liegt. Wir haben Beugungsstrahlen nur in den drei Hauptazimuten (111), (100) und (110) gefunden. (Andere Azimute haben wir ohne Erfolg durchforscht.)

jedem Hauptazimut des Kristalls entsprechen. Bei diesem Versuche war die Kristalloberfläche im Zustand der Maximalintensität der Beugungsstrahlen vierter Art (Fig. 5); wie ich gesagt habe, ist in diesem Zustand die Oberfläche bis zu einem gewissen Grade mit Gas bedeckt. Das Vakuum war dabei so hoch, daß die Intensitäten der in diesen Figuren dargestellten Beugungsstrahlen durch mehrere Stunden merklich unverändert blieben.

Die rechts in diesen Figuren liegenden Streuungskurven stellen geschwächte Beugungsstrahlen dritter Art dar, die wir leicht erkennen. Die in Fig. 8 als zweite von rechts liegende Kurve zeigt auch einen Beugungsstrahl erster Art, der dem Raumgitter der Nickelatome zuzuschreiben ist. In der Terminologie der Röntgenspektroskopie heißt dieser Strahl eine (311)-Reflexion. Um die anderen in den Fig. 6 bis 8 dargestellten Strahlen zu identifizieren, verfahren wir am zweckmäßigsten, indem wir für jeden



(100) Azimut.

Fig. 8. Elektronenbeugungsstrahlen vierter Art in einem (100)-Azimut.

Strahl die Wellenlänge dem sin θ zuordnen, wo θ den mit der Oberflächennormale gebildeten Winkel bedeutet. Wir haben dies Verfahren bei unserer Analyse der Strahlen erster Art (l. c., Fig. 17) benutzt. Fig. 9 ist Fig. 17 unserer früheren Abhandlung ähnlich. Die diagonalen Linien in Fig. 9 sind die graphischen Darstellungen der ebenen Gitterformel $n\lambda = d \sin\theta$ in den verschiedenen Ordnungen. In jedem Azimut wird der Gitterabstand d gleich der Entfernung zwischen den zum Azimut senkrecht liegenden oberflächlichen Atomreihen gewählt. Auf dieser Figur werden alle ursprünglich entdeckten Beugungsstrahlen erster Art durch Punkte und die in den Fig. 6 bis 8 gezeigten Beugungsstrahlen vierter Art durch gekreuzte Kreise graphisch dargestellt*.

* In Fig. 9 wird ein gekreuzter Kreis für jede einzelne in den Fig. 6 bis 8 wiedergegebene Kurve graphisch dargestellt. In dieser Hinsicht sind die gekreuzten Kreise von Fig. 9 den Punkten unähnlich. Jeder Punkt stellt das Intensitätsmaximum eines Beugungsstrahles erster Art dar, während die gekreuzten

Man sieht leicht aus Fig. 9, daß die Beugungsstrahlen vierter Art als Strahlen „halber Ordnung“ betrachtet werden dürfen. Die natürliche Erklärung solcher Strahlen ist folgende: hier haben wir es mit einem zweidimensionalen Gitter doppelten Linienabstandes, $2d$ statt d, zu tun.

Aus den Daten, wie ich sie z. B. in der Beschreibung von Fig. 5 zitiert habe, hatten wir geschlossen, daß das Diagramm „vierter Art“ von einer Gasschicht auf der Oberfläche des Kristalls hervorgerufen wurde, und daß diese Gasschicht dünn war. Aus den letzten Figuren zieht man den Schluß, daß diese Gasschicht aus nur einer einzigen atomischen Schicht besteht, und daß die Atome in dieser Schicht nach einer Kristallanordnung

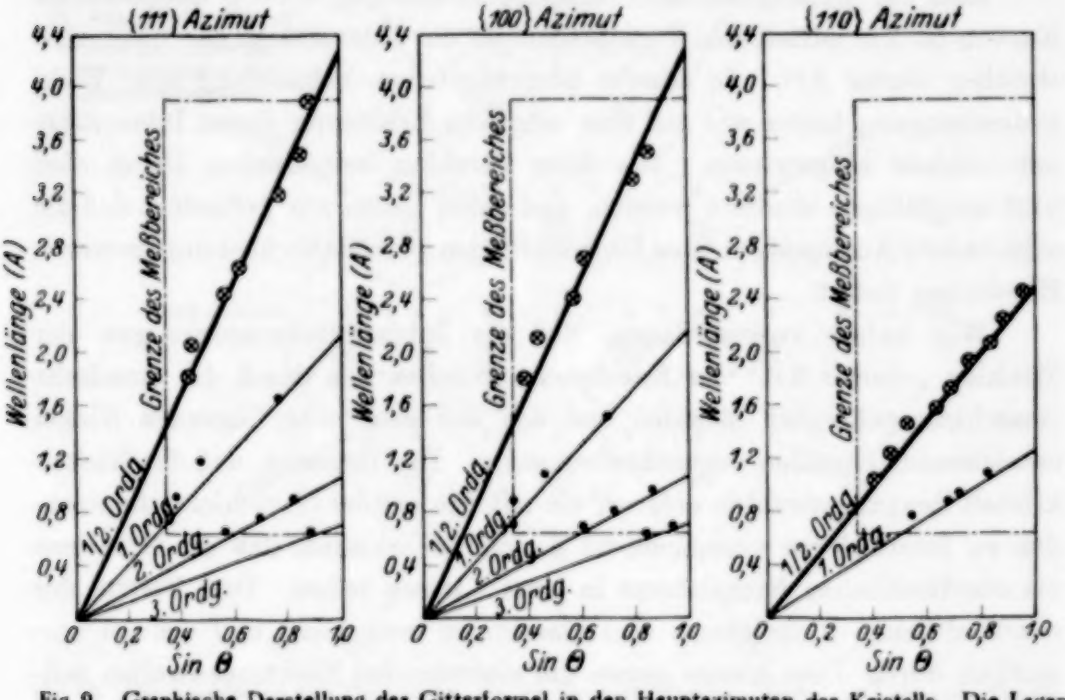


Fig. 9. Graphische Darstellung der Gitterformel in den Hauptazimuten des Kristalls. Die Lagen von Elektronenbeugungsstrahlen vierter Art werden durch gekreuzte Kreise und die Lagen von Strahlen erster Art durch Punkte dargestellt.

gelagert sind; diese Ordnung ist der der unten liegenden Nickelatome ähnlich, nur sind die Atomentfernungen zweimal so groß (vgl. Phys. Rev. l. c., Fig. 20). Diese Anordnung von Gasatomen und oberflächlichen Nickelatomen wird in Fig. 10 dargestellt.

Bei Wiederholung der die Kurven der Fig. 5 liefernden Versuche haben wir unter veränderten Versuchsbedingungen sehr interessante Daten

---

Kreise alle die Beugungsstrahlen vierter Art darstellen, die gefunden wurden. Die Intensitäten einiger dieser Strahlen waren sehr klein.

bekommen. Bei dem neuen Versuch wurde die Temperatur des Kristalls konstant bei etwa 150° C gehalten. Für diesen warmen Kristall war der Verlauf der Kurve „dritter Art" wesentlich derselbe wie für den kalten Kristall. Die Beugungsstrahlen „vierter Art" traten jedoch gar nicht auf. Wir haben daraus gefolgert, daß Gasatome sich auf dem warmen wie auf dem kalten Kristall ansammeln, doch vermögen sie auf der warmen Oberfläche nicht eine regelmäßige Anordnung zu bilden. Man kann vielleicht denken, daß die Temperatur 150° C höher liegt als der Schmelzpunkt des zweidimensionalen „Gaskristalls". Es wäre ziemlich leicht gewesen zu ermitteln, ob der Gaskristall bei einer kritischen Temperatur plötzlich schmolz, aber dieser Versuch wurde nicht unternommen.

Eins der wichtigsten Merkmale der in den Fig. 6 bis 8 dargestellten Kurven ist die auffallende Verschiedenheit der Intensitäten der Beugungsstrahlen vierter Art. In unserer ursprünglichen Abhandlung über Elektronenbeugung haben wir auf eine mögliche Erklärung dieser Intensitätsunterschiede hingewiesen. Die diese Strahlen betreffenden Daten sind jetzt sorgfältiger studiert worden, und dabei haben wir gefunden, daß die angedeutete Auslegung mit den Beobachtungen quantitativ übereinstimmende Ergebnisse liefert.

Wir haben vorgeschlagen, daß die Intensitätsveränderungen der Strahlen „vierter Art" der Interferenz zwischen den durch die atomische Gasschicht gebeugten Strahlen und den aus dem untenliegenden Nickel entstehenden Strahlen zuzuschreiben seien. Die Tatsache, daß der Nickelkristall Beugungsstrahlen erzeugt, die mit den aus der Gasschicht stammenden zu interferieren vermögen, ist daraus zu erklären, daß die Gasatome die oberflächlichen Nickelatome in zwei Klassen teilen. Drei Viertel der oberflächlichen Nickelatome sind Gasatomen benachbart und werden vermutlich durch diese Atome gegen die eintretenden Elektronenwellen teilweise geschützt (Fig. 10). Die übrigen Atome der obersten Schicht, die nicht so geschützt werden, bilden ein Gitter, das mit demjenigen der Gasatome identisch ist. Daher vermag die oberflächliche Schicht von Nickelatomen „Differentialbeugungsstrahlen" zu erzeugen, die fähig sind, mit den aus den Gasatomen entstehenden Strahlen zu interferieren.

Auch wenn wir von dem Gitter der Atome in der Gasschicht genügende Kenntnis haben, bleiben noch zwei Unbekannte: einerseits der Abstand der Gasschicht von der ersten Schicht der Metallatome, andererseits die Lage der Atome der Gashaut relativ zu denjenigen des Nickels. Wenn die Intensitätsmaxima der in den Fig. 6 bis 8 dargestellten Strahlen auf die eben geschilderte Weise entstehen, so darf man hoffen, sie bestimmen

zu können. Um dies zu tun, nimmt man natürlich versuchsweise einen plausiblen Wert für den Abstand und eine plausible Lage für die Gasatome an und berechnet daraus die Wellenlängen (und Winkel), für welche die Beugungsstrahlen, der Gasschicht mit den Beugungsstrahlen der oberflächlichen Schicht von Nickelatomen in Phase übereinstimmen *. Diese Wellenlängen vergleicht man dann mit den in den Fig. 6 bis 8 dargestellten Wellenlängen, bei denen die Strahlen „vierter Art" ihre Maxima erreichen.

Berechnungen dieser Art haben wir für die in Fig. 10 gezeichnete Anordnung der Gasatome durchgeführt; dabei haben wir verschiedene Werte für den unbekannten Abstand der Gasschicht von der ersten Metall-

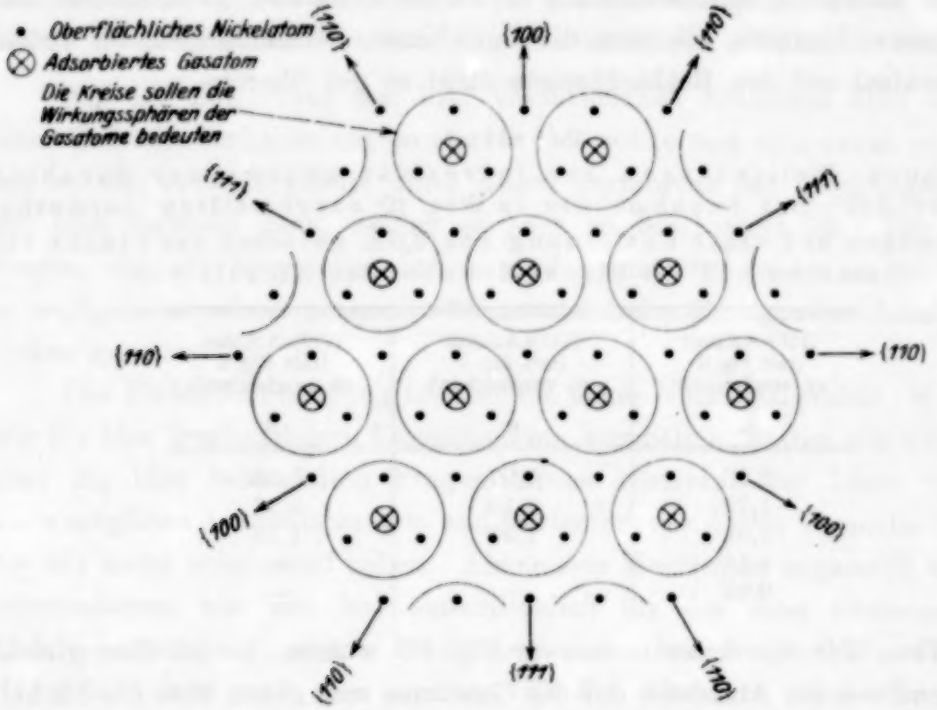


Fig. 10. Die Anordnung von Gasatomen, die die Beugungsstrahlen „vierter Art" erzeugt. Die Bezeichnung von Kristallazimuten ist jene, auf welche sich die Rechnungen von Tabelle 1 gründen.

schicht angenommen. Um diese Berechnungen mit den in den Fig. 6 bis 8 dargestellten Beobachtungen zu vergleichen, nehme man die Azimute entweder wie sie in Fig. 10 dargestellt werden oder mit Vertauschung der (111)- und (100)-Azimute. Betrachtet man die erste Schicht von Nickelatomen allein, so sind die (111)- und (100)-Azimute nicht zu unterscheiden. Wenn man zwischen diesen Azimuten (wie in Fig. 10) unterscheidet, so

* Selbstverständlich bekommt man nicht auf diese einfache Weise die absoluten Werte der Intensitäten der Beugungsstrahlen, aber man bekommt so die Winkel und Wellenlängen, bei denen diese Strahlen ihre Intensitätsmaxima erreichen.

ist dies gleichbedeutend mit der Annahme einer gewissen Stellung der Gasatome relativ zu den tiefer liegenden Nickelatomen. Nimmt man an, daß die Mittelpunkte der Gasatome in einer Fläche liegen, die um 3,0 Å von der Fläche der Mittelpunkte der obersten Nickelatome entfernt ist, und daß die Azimute in Fig. 10 richtig gewählt werden, so stimmen die berechneten Wellenlängen der Intensitätsmaxima mit jenen Wellenlängen, bei denen die in den Fig. 6 bis 8 dargestellten Strahlen am stärksten sind, ziemlich gut überein. Diese berechneten Wellenlängen der Intensitätsmaxima sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Sie sind mit den Fig. 6 bis 8 direkt zu vergleichen. Der geringen Anzahl der Experimentaldaten wegen ist eine bessere Übereinstimmung nicht zu erwarten. Für andere angenommene Abstände stimmen die berechneten Wellenlängen der Intensitätsmaxima mit den Beobachtungen nicht so gut überein.

Tabelle 1.

Berechnete Wellenlängen der Intensitätsmaxima der Strahlen „vierter Art", bei Annahme der in Fig. 10 dargestellten Azimutbezeichnungen und einer Entfernung von 3,0 Å zwischen der Fläche der Gasatome und der Fläche der obersten Nickelatome.

(110)-Azimut (mit Fig. 6 zu vergleichen) Å	(111)-Azimut (mit Fig. 7 zu vergleichen) Å	(100)-Azimut (mit Fig. 8 zu vergleichen) Å
2,20	3,07	3,53
1,72	2,10	2,36
1,38	1,57	1,72
1,13	—	—
0,96	—	—

Wenn wir die Azimute wie in Fig. 10 wählen, so ist dies gleichbedeutend mit der Annahme, daß die Gasatome sich genau über die Nickelatome der dritten Schicht lagern. Diese Anordnung scheint natürlich zu sein. Die Entfernung von 3,0 Å* ist um ungefähr 50 % größer als der Abstand der der Oberfläche parallelen Atomschichten in Nickel. Auch dieser größere Abstand erscheint natürlich, da die Gasatome voneinander zweimal so weit entfernt sind wie die Nickelatome untereinander.

Unsere Analysen der Beugungsdiagramme erster, dritter und vierter Art scheinen uns ziemlich befriedigend zu sein. Bis jetzt aber haben wir mit der Deutung der Strahlen zweiter Art keinen Erfolg gehabt. Das

* Strenggenommen, sollte der Wert von 3,0 Å vermutlich um einige Prozent verändert werden, um einen von Eins wenig verschiedenen Brechungsindex in Betracht zu ziehen.

Diagramm zweiter Art bestand aus zwölf Beugungsstrahlen, wovon einer in jedem der Hauptazimute des Kristalls lag (Fig. 10). Sie erschienen alle unter demselben Winkel von ungefähr 58° und für dieselbe Elektronenwellenlänge 1,17 Å. Wir wissen, daß dies seltsame Diagramm einer dicken Schicht von adsorbiertem Gase entsprang, aber es ist uns nicht gelungen, etwas über die Kristallstruktur dieser Schicht zu erkunden. Jetzt vermuten wir, daß diese Strahlen vielleicht ihre Intensitätsmaxima nicht unter genau den gleichen Winkeln und Wellenlängen in den verschiedenen Kristallazimuten erreichen, und daß es vielleicht andere diesem Diagramm zugehörige Strahlen gäbe, die wir nicht entdeckt haben. Wir sind der Meinung, daß wir nichts über die Anordnung der Atome in einer dicken Gasschicht ohne weitere Experimentaldaten erfahren können.

Bei der Bewertung des hier beschriebenen Resultats über das auf einer Kristalloberfläche angesammelte Gas sollte man sich daran erinnern, daß es das erste Ergebnis eines neuen Verfahrens der Beugungsanalyse ist; man versteht dann, warum es noch so beschränkt ist. Die Folgerungen, die wir hergeleitet haben, sind keineswegs weder so reich noch so weitgehend wie diejenigen, die man aus der Röntgenstrahlanalyse zu ziehen gewöhnt ist.

Die Elektronenbeugung ist aber ein neuer Versuchsbereich. Während wir die hier beschriebenen Versuchsdaten sammelten, hätten wir viel mehr über die hier behandelten Fragen lernen können. Der Leser wird an viele mögliche Ausgestaltungen und Fortsetzungen dieser Versuche denken, die wir nicht ausgenutzt haben. Als unsere Messungen angestellt wurden, interessierten wir uns fast ausschließlich für das neue Phänomen der Elektronenbeugung; andere Probleme wurden beiseite gestellt. Die vorliegende Arbeit muß man ansehen als die allererste Anwendung eines Verfahrens, das möglicherweise sich zu einer neuen Methode der Kristallanalyse entwickeln kann, und das seinen eigenen, von dem der Röntgenstrahlanalyse ganz verschiedenen Bereich einnehmen wird.

Für seine große Hilfe in der Anfertigung des Manuskripts dieser Mitteilung möchte ich Herrn Dr. K. K. Darrow herzlich danken.

New York City, U. S. A., Bell Teleph. Laboratories, 24. Jan. 1929.

Bemerkung zur Röntgenlumineszenz des Quecksilberdampfes.

Von **S. Mrozowski** in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Februar 1929.)

Es werden einige spektroskopische Beobachtungen der Röntgenlumineszenz des Quecksilberdampfes mitgeteilt, die zu dem Schluß führen, daß in diesem Falle nicht die direkte Röntgenfluoreszenz die Hauptrolle spielt, sondern daß das sichtbare und ultraviolette Spektrum durch die langsamen Photoelektronen erregt werden.

Die Röntgenlumineszenz des Quecksilberdampfes wurde im sichtbaren und ultravioletten Gebiet zuerst von Piwnikiewicz* und später von van der Lingen** spektroskopisch untersucht. Piwnikiewicz fand in der Lumineszenz zwei kontinuierliche Banden, die bei Erregung der Quecksilberdampffluoreszenz mit ultraviolettem Licht immer hervortreten, van der Lingen beobachtete auch einige diesen Banden (4850 und 3300 Å) überlagerte Linien: 5500, 4350, 4050, 3660 und 3140 Å, die wahrscheinlich die bekannten Bogenlinien sind und in der Termbezeichnung durch $2\,^3S - 2\,^3P_2$, $2\,^3S - 2\,^3P_1$, $2\,^3S - 2\,^3P_0$, $3\,^3D - 2\,^3P_2$, $3\,^3D - 2\,^3P_1$ ausgedrückt werden. Das Spektrum bricht bei etwa 3100 Å ab. Van der Lingen konnte keine Spuren anderer Spektrallinien oder Banden im kürzerwelligen Gebiet finden; er schloß daher, daß es keine Ähnlichkeit zwischen den Spektren der Röntgenlumineszenz und der Fluoreszenz gibt (da in der letzteren nur Banden in dem betrachteten Spektralgebiet bekannt waren). Dies hätte nichts Verwunderliches in sich enthalten (die Erregung mit Röntgenstrahlen ist doch viel gewaltsamer, es müssen also auch höhere Energieniveaus der Atome und Moleküle angeregt werden), wenn das Nichtvorkommen der Resonanzlinie und einer anderen, von dem wahrscheinlich erregten Niveau $3\,^3D_1$ stammenden Spektrallinie 2967 Å nicht einige Bedenken gegen die Realität des Nichtvorkommens auslösen würde.

Da der Absorptionskoeffizient der Röntgenstrahlen im Quecksilberdampf klein ist, so mußte wahrscheinlich van der Lingen, um die Lumineszenz in genügender Intensität zu bekommen, größere Dampfdichten benutzen. Bei höheren Dichten hat aber der Quecksilberdampf,

* Rozpr. Ak. Um. Kraków. (A) **14**, 61, 1914 (polnisch).

** ZS. f. Phys. **10**, 38, 1922.

von 3200 Å beginnend, nach kurzen Wellenlängen eine starke Bandenabsorption, und dank dieser Absorption konnte vermutlich der kurzwellige Teil des Lumineszenzspektrums der Beobachtung van der Lingens entgangen sein. Was für eine Rolle solche Reabsorptionserscheinungen in der scheinbaren Änderung der Struktur des Fluoreszenzspektrums spielen können, wurde vom Verfasser an anderer Stelle gezeigt*.

Diese Frage gewinnt auch deshalb größeres Interesse, weil unlängst Wood und Voss** gezeigt haben, daß im Fluoreszenzspektrum (bei Al-Funkenerregung und sehr intensiver Belichtung) die Hauptbogenlinien des Quecksilbers neben den Banden hervortreten. Wenn man das von ihnen erhaltene Fluoreszenzspektrum mit dem van der Lingenschen Röntgenlumineszenzspektrum vergleicht, so bemerkt man, daß bis zu der Stelle, wo das van der Lingensche Spektrum abbricht, völlige Gleichheit herrscht. Man muß also untersuchen, ob der kurzwellige Teil des Lumineszenzspektrums nicht nur scheinbar nicht vorhanden ist, und wenn dies zutrifft, ob auch in diesem Gebiet die beiden Spektren einander ähnlich sind. Es war das Ziel der vorliegenden Versuche, diese Fragen zu beantworten und daraus einige Schlüsse über den Mechanismus der Röntgenlumineszenzerregung zu ziehen.

Ein zugeschmolzenes Quarzgefäß, das sorgfältig entgast*** war und einige Tropfen flüssigen Quecksilbers enthielt, wurde in einem Ofen bis 240° C geheizt, die Lumineszenz mit Röntgenstrahlen erregt und das Spektrum in senkrechter Richtung zur Achse des Röntgenstrahlenbündels mit einem kleinen Leissschen Quarzspektrographen aufgenommen. Als Röntgenstrahlenquelle wurde eine Siegbahnsche Ionenmetallröhre benutzt, die mit der großen Hochspannungsanlage des hiesigen Instituts (Gleichstrom 20 mA, 80 kV) betrieben wurde. Es wurde eine Kupferantikathode verwendet. Bei der gewählten Ofentemperatur war die Lumineszenz schwach, weil ich aber der Reabsorption möglichst entgehen wollte, so konnte ich die Temperatur nicht erhöhen und mußte eine lange Expositionsdauer (8 Stunden) wählen. In der Fig. 1 ist eine der so gewonnenen Aufnahmen des Lumineszenzspektrums wiedergegeben. Die Resonanzlinie, die bei van der Lingen fehlte, kommt hier zum Vorschein; sie ist von der 2540 Å-Bande begleitet. Das Intensitätsverhältnis der

* ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928.

** Proc. Roy. Soc. **119**, 698, 1928.

*** Landau und Piwnikiewicz (siehe Anm. *, S. 422) und Piwnikiewicz (siehe Anm. **, S. 425) haben gezeigt, daß kleine Mengen Zusatzgas die Lumineszenz stark abschwächen können.

4850 Å- und 3300 Å-Banden ist gleich dem, welches in der Fluoreszenz bei derselben Temperatur und Dampfdichte hervortritt*. Die Wellenlängen der beobachteten Spektrallinien sind mit ihren Termbezeichnungen in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die drei mit Fragezeichen versehenen

Tabelle 1.

4358	$2\,^3S - 2\,^3P_1$	2967	$3\,D - 2\,^3P_0$
4047	$2\,^3S - 2\,^3P_0$	2802?	$5\,D - 2\,^3P_2$
3660	$3\,D - 2\,^3P_2$	2655?	$4\,D - 2\,^3P_1$
3340?	$3\,S - 2\,^3P_2$	2537	$2\,^3P_1 - 1\,^1S_0$
3130	$3\,D - 2\,^3P_1$	2482	$5\,D - 2\,^3P_1$
3025	$4\,D - 2\,^3P_2$	2345	$5\,S - 2\,^3P_0$

Werte wurden auf einer noch nicht fixierten Platte bemerkt; nach der Fixierung waren sie indessen verschwunden, weil sie sehr schwach waren. Ob die Schwärzung bei 2345 Å als die $5\,^3S - 2\,^3P_0$-Linie oder als schmale

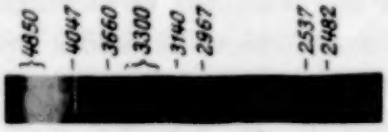


Fig. 1.

Bande gedeutet werden soll, muß unentschieden bleiben, weil der Spektrographenspalt zu breit war und die Plattenschwärzungen zu schwach sind.

Alle beobachteten Spektrallinien stammen von relativ niedrigen Atomniveaus. Bei hohen Dampfdichten (die Beobachtungen wurden bis 450° C getrieben) werden die Spektrallinien relativ zur Bandenemission schwächer, die langwelligen verschwinden aber nicht gänzlich, wie es van der Lingen behauptet; die kurzwelligen verschwinden wahrscheinlich der Reabsorption wegen. Obwohl in dem 2350 bis 2100 Å-Gebiet bei der niedrigeren Dampfdichte die Reabsorption schwach ist, kann man keine Spuren der Emissionsbande, die in der Fluoreszenz in dieser Gegend stark hervortritt, entdecken. Das Nichtvorhandensein dieser Bande und auch die Tatsache, daß die Intensität der Linienlumineszenz sowie der Bandenlumineszenz von der Intensität der erregenden Röntgenstrahlen abhängt**, zeigen, daß das Röntgenlumineszenzspektrum keineswegs mit

* In einer Arbeit, die in nächster Zeit erscheinen wird, wird gezeigt, daß diese Banden eine Art Kopplung zeigen; ihr Intensitätsverhältnis in der Fluoreszenz ist von der Anregungsart fast unabhängig, dagegen ist es eine Funktion der Dampfdichte und Temperatur.

** Wood und Voss (l. c.) haben gezeigt, daß die Linienfluoreszenz dem Intensitätsquadrat der erregenden Strahlen, die Bandenfluoreszenz der Intensität selbst proportional ist.

dem Fluoreszenzspektrum in Parallele gestellt sein kann, daß es eher dem Quecksilberbogenspektrum ähnelt.

Da das Quecksilberbogenspektrum durch zahlreiche Stöße der langsamen Elektronen mit den Atomen (bei relativ hoher Dampfdichte) entsteht, so kann man vermuten, daß das Lumineszenzspektrum nicht direkt durch die Röntgenstrahlung, sondern durch verhältnismäßig langsame Photoelektronen, die durch die Röntgenstrahlen von den Atomen des Dampfes losgelöst werden, erregt wird*. Diese Anschauung, die sich mit der von Landau und Piwnikiewicz** ausgesprochenen deckt, erlaubt das Nichtvorhandensein der kürzerwelligen (als die 2540 Å-Bande) Banden im Röntgenlumineszenzspektrum leicht zu deuten: da die relative Molekülkonzentration im Quecksilberdampf klein ist, so gibt ein Elektron seine Energie eher einem Atom als einem Molekül ab; wenn aber dem Elektron nach einigen Zusammenstößen eine Energie etwas kleiner als 4,9 Volt bleibt (ganz genau für $E < 4{,}7$ Volt), so kann es kein normales Atom anregen, und wenn die Konzentration der angeregten Atome klein ist, wird es so lange elastischen Reflexionen unterliegen, bis es ein Molekül trifft und seine Energie abgibt***. Mit dieser Erscheinung kann sich eine Autobandenfluoreszenz überlagern, die bei Reabsorption der Resonanzlinie entsteht, und auch eine Erregung der Banden durch Stoß eines Moleküls mit einem metastabilen $2\,^3P_0$-Atom****.

Vom Standpunkt der hier mitgeteilten Überlegungen muß man erwarten, daß kleine Mengen Zusatzgas die Linienlumineszenz nicht erheblich schwächen können, weil die Träger des Linienspektrums kurzlebig sind. Im Gegenteil, die Bandenlumineszenz kann gänzlich zerstört werden, da die angeregten Quecksilbermoleküle eine große Lebensdauer haben.

---

* Es können auch vielleicht Comptonelektronen einen Einfluß haben. Herr A. Sołtan hat mich freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht, daß es auch direkte Erregung der niedrigen Atomniveaus geben kann; nach Davis und Mitchell, die eine Feinstruktur in der zerstreuten Röntgenstrahlung beobachtet haben (Phys. Rev. **32**, 331, 1928), kann ein Lichtquant während seiner Zerstreuung einen Teil seiner Energie zur oberflächlichen Anregung eines Atoms abgeben (diskontinuierlicher Comptoneffekt).

** Phys. ZS. **14**, 381, 1913. Piwnikiewicz (l. c.) hat auch einige Beobachtungen, die diese Auffassung verstärken, mitgeteilt.

*** Grotrian (ZS. f. Phys. **5**, 148, 1921) hat gezeigt, daß die Bandenemission direkt durch Elektronenstoß erregt sein kann. Da man die Bandenfluoreszenz noch mit der 3125-Å-Linie anregen kann (Lord Rayleigh, Nature **122**, 242, 1928), so kann man vermuten, daß zur Elektronenanregung der Banden schon eine Energie von 4 Volt genügt.

**** Siehe Anm. *, S. 423.

Das Experiment hat diese Erwartung bestätigt: das benutzte Quarzgefäß wurde längere Zeit nicht sehr stark mit einer Sauerstoffleuchtgasflamme erhitzt, und sobald so viel Wasserstoff hineindiffundiert war, daß die Fluoreszenz (bei Zn-Funkenerregung) abgeschwächt wurde, wurde eine Aufnahme des Lumineszenzspektrums gemacht. Die Aufnahme zeigt, daß durch den Wasserstoffzusatz die Banden relativ zu den Linien etwas geschwächt sind.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. S. Pieńkowski für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit zu danken.

Warschau, Institut der Experimentalphysik der Universität.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium der Betriebskontrolle Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G.)

Über einen Weg der spektralanalytischen Bestimmung leicht schmelzbarer und flüchtiger Substanzen mittels Lenardröhren*.

Von **O. Eisenhut** und **E. Kaupp.**

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1929.)

Nach der üblichen Versuchsanordnung zur spektralanalytischen Bestimmung eines Stoffes mittels Röntgenstrahlen wird derselbe, abgesehen von der von Glocker und Frohnmayer** angegebenen Absorptionsanalyse, auf die Antikathode aufgetragen und innerhalb der Röntgenröhre zur Eigenstrahlung erregt. Die Fehler, die dabei infolge der starken lokalen Erhitzung der Antikathode sowohl durch rasches Verdampfen und Entmischen als auch durch andere Umstände auftreten, sind hinreichend bekannt*** und machen die Anwendung der Methode häufig unmöglich.

Glocker und Schreiber**** vermeiden in einer kürzlich erschienenen Arbeit diese Schwierigkeit, indem sie die Substanz außerhalb der Röhre anordnen und die sekundär ausgelöste charakteristische Röntgenstrahlung zur Analyse benutzen, also eine Kalterregung des Röntgenspektrums anwenden, wodurch leicht schmelzbare und flüchtige Stoffe zur Untersuchung gelangen können.

Ein weiterer von uns beschrittener und ebenso gangbarer Weg, die angeführten technischen Schwierigkeiten bei der Spektralanalyse zu vermeiden, soll in vorliegender Arbeit beschrieben werden. Ihm liegt der Gedanke zugrunde, die Antikathode außerhalb der Vakuumröhre anzuordnen und die zu untersuchende Substanz durch Kathodenstrahlen, die durch ein Lenardfenster austreten, zu erregen. Wie sich gezeigt hat, lassen sich dadurch sämtliche angeführten Schwierigkeiten vermeiden. Auch das Einsetzen oder Wechseln der Proben, das früher stets mit Ausbauen der Antikathode verbunden war, kann hier ohne weiteres erfolgen.

---

* Vortrag, gehalten bei der Gautagung der Deutschen Physikal. Gesellschaft und der Gesellschaft für technische Physik am 27. Okt. 1928 in Ludwigshafen a. Rh.

** R. Glocker und W. Frohnmayer, Ann. d. Phys. **76**, 25, 1925.

*** Eine Zusammenstellung und kritische Betrachtung findet sich in der Arbeit von R. Glocker und H. Schreiber, Ann. d. Phys. **85**, 28, 1928.

**** R. Glocker und H. Schreiber, l. c.

Selbstverständlich hat diese Art der Anordnung Energieverluste zur Folge und erfordert längere Expositionszeiten. Es hat sich aber ergeben, daß durch Anpassung der Versuchsanordnung an die speziellen Anforderungen der Methode Expositionszeiten erreicht werden, die sich im Rahmen des Zulässigen halten. Die neue Anordnung wird stets als eine Spezialmethode aufzufassen sein, die sich jedoch zur Ergänzung der seitherigen Arbeitsweise nötigenfalls sehr eignen kann.

Als Strahlungsquelle diente ein Glühkathodenrohr mit Lenardfenster. Die Dicke des Fensters aus Al-Folie richtet sich nach der verfügbaren Spannung und wurde so gewählt, daß bei den benutzten Spannungen von 60000 bis 90000 Volt der Kathodenstrahl auf $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ seiner Anfangsintensität geschwächt wurde. Wie sich zeigte, lassen sich derartige Betriebs-

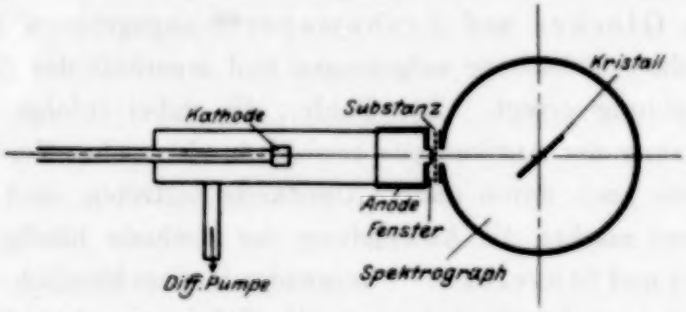


Fig. 1. Schematische Versuchsanordnung.

verhältnisse (Vakuum, Erwärmung) mühelos mit großer Konstanz erzielen. Für die vorliegende Arbeit hatte die Fensteröffnung die Form eines Spaltes von 0,5 mm Breite und 5 mm Höhe. Der Anodenkopf mit dem Fenster war aus Messing und mit Wasserkühlung ausgestattet. Um starke Energieverluste durch Kathodenstrahlabsorption und -diffusion in Luft zu vermeiden, wurde der Untersuchungsstoff außerhalb der Röhre dicht hinter dem Fenster (Abstand 1 bis 2 mm) angeordnet. Man kann mit streifendem Einfall, bei sehr dünnen Proben auch mit senkrechtem Einfall arbeiten. Bei Verwendung von pulverförmigen Untersuchungsstoffen verfährt man am besten folgendermaßen: Der zu untersuchende Stoff wird weitgehendst zerkleinert, unter Verwendung von möglichst wenig Klebstoff* auf eine dünne Befestigungsschicht (Zigarettenpapier, Kollodium-Cellophan, Aluminiumfolien) aufgetragen und, um Schwächung der Kathodenstrahlenenergie durch Absorption derselben in der Befestigungsschicht selbst zu vermeiden, mit der Schichtseite gegen das Lenardfenster angeordnet. Bei Verwendung von Kollodiumfolien traten öfters Zerstörungen derselben

* Niedere Kohlenwasserstoffe eignen sich dazu am besten.

durch die Kathodenstrahlen ein, während Papier sich sehr gut auch ohne Kühlung bewährte und selbst nach mehrstündigem Gebrauch nur schwach angesengt (gelbbraun) war. Bei streifendem Einfall der Kathodenstrahlen steht nichts im Wege, eine beliebig dicke Unterlage aus geeigneten guten Wärmeleitern, unter Umständen auch besonders gekühlt, zu wählen. 1 mg Untersuchungsmaterial ist genügend.

Schematisch ist der Aufbau in Fig. 1 dargestellt, während Fig. 2 eine Aufnahme der benutzten Anlage wiedergibt.

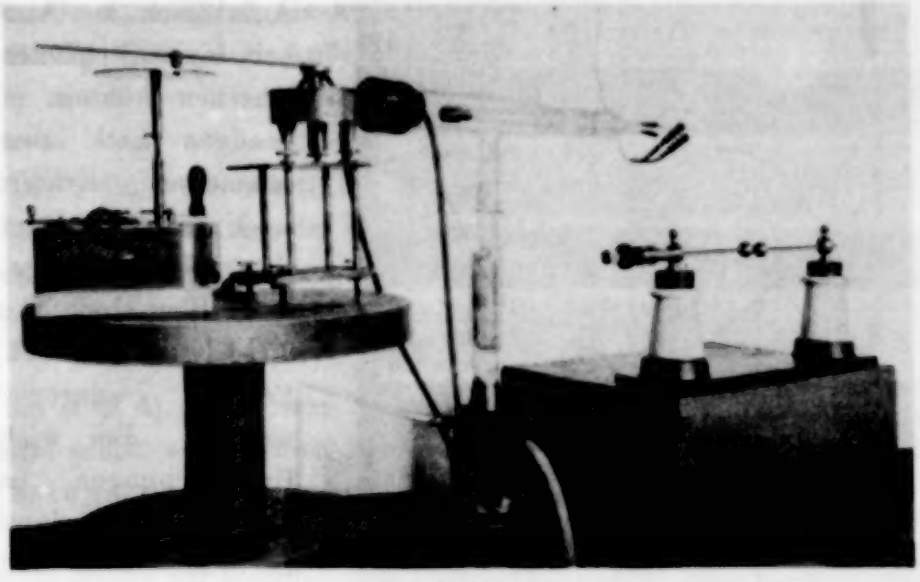


Fig. 2.

In unmittelbarer Nähe des zur Emission erregten Stoffes befindet sich der Spalt des Spektrographen (gewöhnlicher Spektrograph oder Vakuumspektrograph). Bei der angewandten Spannung und einer Stromstärke von 1 bis 2 mA ergaben sich Expositionszeiten von 2 bis 3 Stunden. Da es möglich ist, Lenardröhren mit mehr als 1 bis 2 mA Dauerbelastung zu betreiben, kann mit Bestimmtheit gerechnet werden, daß sich bei geeigneter Versuchsdurchführung noch bedeutend kürzere Expositionszeiten erzielen lassen.

Bevor noch einige spezielle Untersuchungsbeispiele angeführt werden, sei noch auf verschiedene Fehlermöglichkeiten hingewiesen. Es ist unvermeidlich, daß Kathodenstrahlen auch den Anodenkopf treffen und denselben zur Emission anregen. Es steht aber nichts im Wege, solches Material für die Fensterunterlage (Anodenkopf der Fensterröhre) zu wählen, daß die betreffende Eigenstrahlung nicht stört.

Häufig treten auch bei ungenügendem Ausfrieren des Kathodenrohres* Hg-Linien auf, die von Verunreinigung am Fenster herrühren. Stören dieselben, so muß der Anodenkopf gereinigt und ein neues Fenster eingesetzt werden.

Bei Untersuchungen pulverförmiger Stoffe läßt es sich infolge der kleinen Entfernung zwischen Präparat und Fenster nicht immer vermeiden, daß Teilchen des Stoffes auf das Fenster gelangen und so bei späteren Aufnahmen die Anwesenheit eines Elementes vortäuschen können. Dazu genügen nach den gesammelten Erfahrungen solch geringe Mengen, daß sie mit bloßem Auge nicht feststellbar sind. Auch in diesem Falle muß das Fenster ausgewechselt werden. Bei wichtigen Untersuchungen ist es empfehlenswert, durch eine Leeraufnahme vor und nach der wirklichen Untersuchung sich von der Einwandfreiheit der Röhre und des Fensters zu überzeugen.

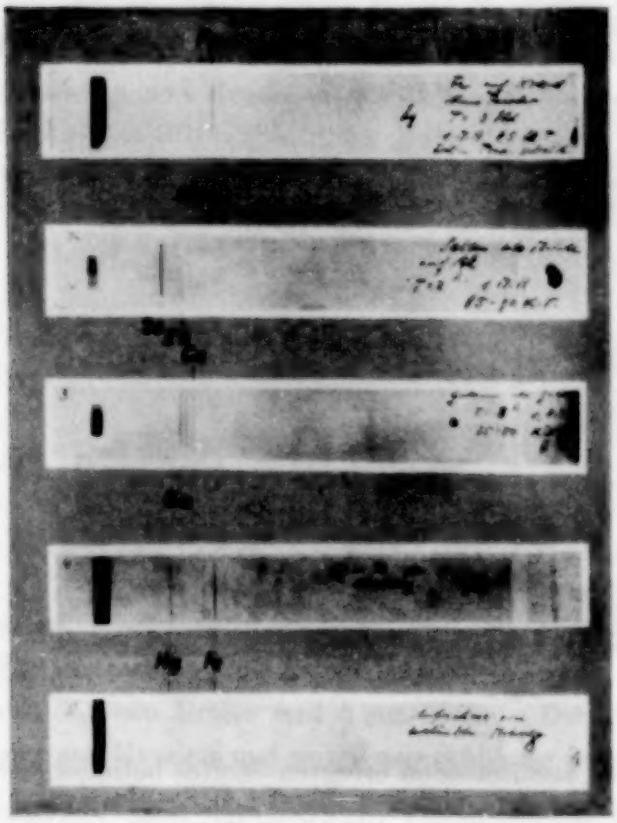


Fig. 3.

Beispiele. Die ersten Versuche wurden mit Eisen vorgenommen, das in dünner Schicht auf einem Kollodiumfilm aufgetragen wurde.

Abb. 1 der Fig. 3 gibt eine der erhaltenen Aufnahmen wieder und zeigt die K-Serie von $Fe_{\alpha\alpha'}$ und $_{\beta\gamma}$. Spaltöffnung des Spektrographen war bei allen Aufnahmen 0,2 mm. Als Kristall diente Kalkspat.

Abb. 2 der Fig. 3 zeigt die Aufnahme von metallischem Selen, auf Al-Folie als Pulver aufgebracht. Die Intensität der Se-Linien ist sehr stark. $Se_{\alpha\alpha'}$ ($\lambda_\alpha = 1{,}106$ Å) erscheinen wegen zu starker Überstrahlung nur undeutlich getrennt, $Se_{\beta\gamma}$ sind mit der Lupe deutlich getrennt zu er-

* Im allgemeinen wird ja nicht mit abgeschmolzenen Röhren gearbeitet.

kennen. Die weicheren Linien rühren von Erregung der Eigenstrahlung des Messingkopfes her und sind $Cu_{\alpha\alpha'\beta\gamma}$ und $Zn_{\alpha\alpha'\beta\gamma}$.

Abb. 3 der Fig. 3: Um die wertvolle Anwendbarkeit der neuen Arbeitsmethode zu beweisen, wurde die K-Serie von Gallium ($Z = 31$) aufgenommen. Es stand nur eine schwache Lösung von Galliumchlorid zur Verfügung. Dieselbe wurde etwas eingedickt und auf Papier aufgetragen. Infolge der kleinen Konzentration mußte bei dieser Aufnahme länger exponiert werden. Abb. 3 zeigt neben Ga-$K_{\alpha\alpha'}$ (Trennung der Linien mit Lupe noch gerade erkennbar) schwach die β-Linie. Die Ausmessung ergibt für Ga-K_α $1{,}338_3$ Å, Ga-$K_{\alpha'}$ $1{,}343_3$ Å und Ga-K_β $1{,}207_8$ Å. Außerdem sind wieder die K-Serien von Cu und Zn zu erkennen.

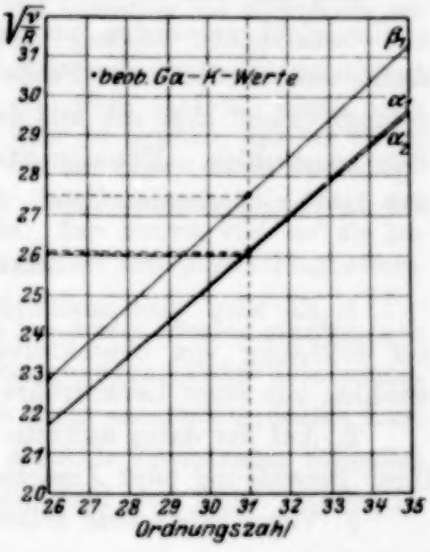


Fig. 4.

Die gefundenen Werte der K-Serie des Galliums fügen sich in die lineare Beziehung zwischen Ordnungszahl Z und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ der Wellenlänge der Elemente sehr gut ein (Fig. 4). Die neue Anordnung gestattet somit, selbst von Lösungen Emissionsspektren aufzunehmen. Die Methode läßt sich natürlich auch auf flüchtige Stoffe mit niederstem Schmelzpunkt anwenden.

Abb. 4 und 5 der Fig. 3 zeigen, wie empfindlich die Methode ist. HgO (etwa 5 mg) wurde mit Eisen gemischt. Zur Bestimmung wurde die L-Serie des Hg, und zwar $L_{\alpha_1\alpha_2}$ und L_{β_1} herangezogen. Die Untersuchung erfolgte mit senkrechtem Kathodenstrahleinfall. Wir sehen in Abb. 4 neben den L-Linien des Quecksilbers die K-Linien des Eisens und die K-Linien von Cu und Zn, herrührend vom Messing des Anodenkopfes.

Das Präparat wurde nach der Aufnahme entfernt und nun eine Leeraufnahme gemacht. Es traten dabei sämtliche Linien wie in Abb. 4 auf, nur die des Quecksilbers und Eisens in entsprechend schwächerer Intensität (Abb. 5). Daraus läßt sich schließen, daß geringste Spuren des Eisenquecksilberpräparates auf das Fenster gelangt waren, obgleich bei peinlichster Untersuchung des Al-Fensters nichts festgestellt werden konnte. Erst ein Auswechseln des Al-Fensters machte die Beseitigung der Hg- und Fe-Linien bei der Leeraufnahme möglich.

Zum Schluß sei noch auf einen Vorteil der vorliegenden Arbeitsweise hingewiesen. Nach der alten Methode sind Quecksilberuntersuchungen eines auf die Antikathode einer Röntgenröhre aufgetragenen Präparates sehr unsicher, weil sich auf der Antikathode häufig Quecksilberdampf der Pumpe niederschlägt oder weil dieser, wenn auch in schwächerem Maße, direkt als Eigenstrahler wirken kann, so daß bei der Untersuchung eines Quecksilberpräparates keine Eindeutigkeit über die Herkunft der beobachteten Quecksilberstrahlung besteht. Es können vielmehr mehrere Ursachen für ihr Auftreten vorhanden sein.

Bei der von uns beschriebenen Methode kann jedoch diese Fehlerquelle leicht vermieden werden, wenn man den Spektrographen so aufstellt, daß nur die in der Probe angeregte Röntgenstrahlung zur Aufnahme gelangt, nicht aber die aus der Fensterröhre kommenden unerwünschten Röntgenstrahlen. Etwaige Streuung derselben an der Probe ist wegen des dabei eintretenden Intensitätsverlustes völlig bedeutungslos.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung zur Erregung von charakteristischen Röntgenstrahlen durch Kathodenstrahlen aus einer Lenardröhre gegeben.

2. Auf die dabei auftretenden Fehlermöglichkeiten und auf Wege zu ihrer Beseitigung oder Ausschaltung wird hingewiesen.

3. Versuchsbeispiele erläutern die Arbeitsmethode. Es werden Spektralaufnahmen von wässerigen Lösungen angefertigt und dabei direkt gemessene Werte der noch nicht allgemein anerkannten Wellenlängen der K-Serie von Ga ($Z = 31$) ermittelt.

Gewöhnliche Materie und strahlende Energie als verschiedene „Phasen" eines und desselben Grundstoffes.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 23. Februar 1929.)

In der vorliegenden Untersuchung wird gezeigt, wie mit steigendem Drucke der Unterschied zwischen gewöhnlicher Materie und „Lichtquantengas" (Hohlraumstrahlung) immer geringer wird. Die Protonen und besonders die Elektronen gewinnen immer mehr den Charakter von elektrisch neutralen Lichtquanten. Bei extremen Drucken wird gewöhnliche Materie und Hohlraumstrahlung identisch, und zwar bei jeder Temperatur, selbst bei einer beliebig tiefen. Gegen diese paradox klingende Behauptung könnte man den Einwand erheben, daß der Strahlungsdruck sich proportional T^4 ändere; daher sei ein extrem hoher Strahlungsdruck bei tiefer Temperatur undenkbar. Nähere Untersuchung zeigt jedoch, daß dieser Einwand auf einem Mißverständnis beruht. Zum Schluß wird auf die Bedeutung der gewonnenen Resultate für einige Fragen der Astrophysik hingewiesen.

Bekanntlich tritt bei allen Gasen (auch bei einem idealen einatomigen Gase) unter genügend hohem Drucke oder bei genügend tiefer Temperatur die sogenannte „Entartung" ein. Bei einem nicht entarteten idealen Gase ist der Druck gleich $p = nkT$, wo T die absolute Temperatur bedeutet, k die Boltzmannsche Konstante und n die Zahl der freien Atome im Kubikzentimeter.

Nach der bekannten Theorie von E. Fermi gilt für ein ideales einatomiges Gas bei schwacher Entartung die Beziehung:

$$p = nkT\left\{1 + \frac{1}{16}\cdot\frac{h^3 n}{(\pi m k T)^{3/2}} + \cdots\right\}, \tag{1}$$

wo m die Masse eines Atoms bedeutet*. Diese Formel kann aber nur dann mit genügender Genauigkeit angewandt werden, wenn das zweite Glied in den Klammern gegenüber dem ersten, d. h. $\frac{1}{16}\cdot\frac{h^3 n}{(\pi m k T)^{3/2}}$ gegenüber 1, klein ist. Im umgekehrten Falle ist die Entartung eine große, und dann ist die Formel (1) unbrauchbar.

Im Falle einer großen Entartung gilt nach E. Fermi die Beziehung:

$$p = \frac{1}{20}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2 n^{5/3}}{m} + \frac{2^{4/3}\pi^{8/3}}{3^{5/3}}\cdot\frac{m n^{1/3} k^2 T^2}{h^2} + \cdots \tag{2}$$

* E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 911, 1926.

Was die mittlere kinetische Energie L der Atome anbetrifft*, so ist immer:

$$L = \frac{3\,p}{2\,n}. \tag{3}$$

Befindet sich das Gas beim absoluten Nullpunkt der Temperatur, so ist $T = 0$ zu setzen, und wir erhalten aus (2):

$$p = \frac{1}{20}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2\, n^{5/3}}{m}, \tag{4}$$

oder kürzer:

$$p = A\,\frac{n^{5/3}}{m}, \tag{5}$$

wo A eine Konstante bedeutet. Aus (3), (4) und (5) ergibt sich:

$$L = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2\, n^{2/3}}{m} = \frac{3}{2}\,A\,\frac{n^{2/3}}{m}. \tag{6}$$

Wir sehen, daß selbst beim absoluten Nullpunkt das entartete Gas einen endlichen „Nullpunktsdruck“ sowie eine endliche „Nullpunktsenergie“ haben muß. Diese Nullpunktsenergie täuscht uns eine Temperatur vor, welche das Gas in Wirklichkeit nicht hat. Diese vorgetäuschte Temperatur wollen wir „Pseudotemperatur“ nennen und durch T_p bezeichnen, die wahre Temperatur hingegen durch T_w. Als „Pseudotemperatur“ bezeichnen wir jene Temperatur, die unser Gas bei gleichem p und bei gleichem m haben müßte, wenn es nicht entartet wäre. Wir definieren also T_p durch die Gleichung:

$$p = n\,k\,T_p, \tag{7}$$

wobei p und n dieselben Werte haben wie in (4). Natürlich ist bei einem nicht entarteten Gase $T_p = T_w$. Aus (3) und (7) erhalten wir:

$$L = \tfrac{3}{2}\,k\,T_p. \tag{8}$$

Aus (5) und (7) kann n eliminiert werden, und dies ergibt:

$$p = B\,m^{3/2}\,T_p^{5/2}, \tag{9}$$

wo B eine Konstante ist.

Lassen wir unser beim absoluten Nullpunkt befindliches völlig entartetes Gas sich unter Arbeitsleistung adiabatisch ausdehnen. Natürlich kann dabei die wahre Temperatur T_w nicht noch mehr fallen, weil sich das Gas schon vor seiner Ausdehnung bereits beim absoluten Nullpunkt befand. Die Arbeitsleistung des Gases kann ausschließlich auf Kosten seiner Nullpunktsenergie geschehen, welche sich dadurch vermindert und

* Fermi bezeichnet diese mittlere kinetische Energie durch $\overline{L}$.

so ein Fallen der Pseudotemperatur T_p hervorruft. Beim adiabaten Komprimieren des Gases bleibt T_w wiederum konstant, nämlich gleich 0^0 abs. Die von den äußeren Kräften geleistete Arbeit wird ausschließlich zur Erhöhung der Nullpunktsenergie verbraucht. Der Prozeß ist also gleichzeitig ein adiabater und ein isothermer.

Bei immer weiter wachsendem Drucke müssen die Nullpunktsgeschwindigkeiten der Atome immer größer und größer werden. Solange aber diese Geschwindigkeiten gegenüber der Lichtgeschwindigkeit noch klein sind, kann die Masse m eines Atoms als konstant angesehen werden, d. h. gleich der Ruhemasse m_0 gesetzt werden. Dann ist aber p nach (9) proportional $T_p^{5/2}$. Genau nach demselben Gesetz verändert sich die wahre Temperatur eines nicht entarteten, idealen, einatomigen Gases bei adiabater Kompression. Wir wollen daher das erste Stadium der vollen Entartung, wo $m = m_0$ ist und wo die Nullpunktsgeschwindigkeiten der Atome gegenüber der Lichtgeschwindigkeit noch klein sind, als das „Gasstadium" der vollen Entartung bezeichnen.

Bei außerordentlich hohen Drucken werden die Nullpunktsgeschwindigkeiten der Atome mit Lichtgeschwindigkeit vergleichbar. In diesem Falle ist $m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$ zu setzen. Für die mittlere kinetische Nullpunktsenergie haben wir dann:

$$L = c^2 m_0 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) = c^2 (m - m_0). \tag{10}$$

Bei extremen Nullpunktsgeschwindigkeiten kann das zweite Glied in den Klammern gegenüber dem ersten vernachlässigt werden, und dies ergibt:

$$L = c^2 m. \tag{11}$$

Aus (11) und (6) erhält man:

$$c^2 m = \frac{3}{2} A \frac{n^{2/3}}{m},$$

oder:

$$m = \left(\frac{3}{2} A \right)^{1/2} \frac{n^{1/3}}{c}.$$

Wenn man den eben erhaltenen Wert von m in (5) einführt, so ergibt dies:

$$p = \left(\frac{2A}{3} \right)^{1/2} c n^{4/3}. \tag{12}$$

Aus (12) und (7) eliminieren wir n und erhalten so:

$$p = \left(\frac{3}{2A} \right)^{3/2} \frac{k^4}{c^3} T_p^4 = K T_p^4, \tag{13}$$

wo K eine Konstante ist. Genau dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur zeigt bekanntlich auch der Druck der Hohlraumstrahlung. Darum wollen wir das zweite Stadium der vollen Entartung (wo m viel größer ist als m_0, und wo die Nullpunktsgeschwindigkeiten der Atome nahe an Lichtgeschwindigkeit heranreichen) als das „Lichtstadium" der vollen Entartung bezeichnen.

Aber warum ist das Verhalten unseres entarteten Gases so ähnlich dem Verhalten der Hohlraumstrahlung? Sollte hier nur ein Spiel des Zufalls vorliegen? Eine Antwort auf diese Frage gibt uns die bekannte Theorie von Louis de Broglie.

Nach dieser Theorie sind die Lichtquanten Partikelchen von außerordentlich kleiner Ruhemasse m_0. Die Geschwindigkeiten dieser Lichtpartikelchen kommen sehr nahe an die Grenzgeschwindigkeit c heran, erreichen letztere aber nicht. So nahe an der Grenzgeschwindigkeit ist die minimalste Geschwindigkeitsänderung schon mit großer Änderung der kinetischen Energie verbunden. Z. B. das Energiequantum des violetten Lichts ist beträchtlich größer als dasjenige des roten, weil das violette Licht etwas schneller ist als das rote. Dieser Geschwindigkeitsunterschied ist jedoch so klein, daß er direkten Messungen unzugänglich ist. Die Ruhemasse m_0 eines Lichtquantums glaubt Louis de Broglie auf höchstens etwa 10^{-50} g schätzen zu dürfen*. Bei einer so kleinen Masse der Lichtquanten muß die volle Entartung sehr leicht eintreten.

Aus (6) und (10) erhalten wir:

$$c^2 (m - m_0) = \frac{3}{40} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2 n^{2/3}}{m},$$

oder:

$$m^2 - m_0 m - \frac{3}{40} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2 n^{2/3}}{c^2} = 0.$$

Wir setzen hier $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ und $c = 3 \cdot 10^{10}$ und erhalten auf diese Weise:

$$m^2 - m_0 m - 5{,}5035 \cdot 10^{-75} n^{2/3} = 0.$$

Die Auflösung dieser quadratischen Gleichung ergibt:

$$m = \frac{m_0}{2} + \left[\frac{m_0^2}{4} + 5{,}5035 \cdot 10^{-75} n^{2/3}\right]^{1/2}. \qquad (14)$$

Im Falle von Protonen ist hier $m_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ zu setzen, bei Elektronen ist $m_0 = 9 \cdot 10^{-28}$ und bei Lichtquanten (nach L. de Broglie) $m_0 = 10^{-50}$.

* Louis de Broglie, Phil. Mag. (6) **47**, 447, 1924. An einer anderen Stelle findet de Broglie als obere Grenze für m_0 etwa 10^{-44} g, hält es aber für möglich, daß m_0 noch kleiner ist [Ann. de phys. (10) **3**, 79, 1925].

Für die Dichte eines Gases gilt offenbar die Gleichung:

$$\varrho = n m \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}. \tag{15}$$

Wenn wir in (4) den Wert von h einführen, so erhalten wir:

$$p = 3{,}3021 \cdot 10^{-54} \cdot \frac{n^{5/3}}{m} \text{ Dyn} \cdot \text{cm}^{-2}. \tag{16}$$

Was die Pseudotemperatur T_p anbetrifft, so ergibt sie sich aus (7):

$$T_p = \frac{p}{kn} = \frac{p}{1{,}372 \cdot 10^{-16} n}. \tag{17}$$

Wenn m_0 und n gegeben sind, so kann m nach (14) berechnet werden. Dann kann man aber auch ϱ, p und T_p nach (15), (16) und (17) berechnen.

Tabelle 1.

n (Zahl der Teilchen im ccm)	p (Nullpunktsdruck in Dyn . cm^{-2})			ϱ (Nullpunktsdichte in g . cm^{-3})		
	Protonengas	Elektronengas	Lichtquantengas	Protonengas	Elektronengas	Lichtquantengas
10^{-60}	$1{,}99 \cdot 10^{-130}$	$3{,}67 \cdot 10^{-127}$	$3{,}30 \cdot 10^{-104}$	$1{,}66 \cdot 10^{-84}$	$9{,}00 \cdot 10^{-88}$	$1{,}00 \cdot 10^{-110}$
10^{-45}	$1{,}99 \cdot 10^{-105}$	$3{,}67 \cdot 10^{-102}$	$3{,}30 \cdot 10^{-79}$	$1{,}66 \cdot 10^{-69}$	$9{,}00 \cdot 10^{-73}$	$1{,}00 \cdot 10^{-95}$
10^{-42}	$1{,}99 \cdot 10^{-100}$	$3{,}67 \cdot 10^{-97}$	$3{,}28 \cdot 10^{-74}$	$1{,}66 \cdot 10^{-66}$	$9{,}00 \cdot 10^{-70}$	$1{,}01 \cdot 10^{-92}$
10^{-39}	$1{,}99 \cdot 10^{-95}$	$3{,}67 \cdot 10^{-92}$	$2{,}37 \cdot 10^{-69}$	$1{,}66 \cdot 10^{-63}$	$9{,}00 \cdot 10^{-67}$	$1{,}39 \cdot 10^{-89}$
10^{-36}	$1{,}99 \cdot 10^{-90}$	$3{,}67 \cdot 10^{-87}$	$4{,}16 \cdot 10^{-65}$	$1{,}66 \cdot 10^{-60}$	$9{,}00 \cdot 10^{-64}$	$7{,}94 \cdot 10^{-86}$
10^{-24}	$1{,}99 \cdot 10^{-70}$	$3{,}67 \cdot 10^{-67}$	$4{,}45 \cdot 10^{-49}$	$1{,}66 \cdot 10^{-48}$	$9{,}00 \cdot 10^{-52}$	$7{,}42 \cdot 10^{-70}$
10^{-12}	$1{,}99 \cdot 10^{-50}$	$3{,}67 \cdot 10^{-47}$	$4{,}45 \cdot 10^{-33}$	$1{,}66 \cdot 10^{-36}$	$9{,}00 \cdot 10^{-40}$	$7{,}42 \cdot 10^{-54}$
1	$1{,}99 \cdot 10^{-30}$	$3{,}67 \cdot 10^{-27}$	$4{,}45 \cdot 10^{-17}$	$1{,}66 \cdot 10^{-24}$	$9{,}00 \cdot 10^{-28}$	$7{,}42 \cdot 10^{-38}$
10^{6}	$1{,}99 \cdot 10^{-30}$	$3{,}67 \cdot 10^{-17}$	$4{,}45 \cdot 10^{-9}$	$1{,}66 \cdot 10^{-18}$	$9{,}00 \cdot 10^{-22}$	$7{,}42 \cdot 10^{-30}$
10^{12}	$1{,}99 \cdot 10^{-10}$	$3{,}67 \cdot 10^{-7}$	$4{,}45 \cdot 10^{-1}$	$1{,}66 \cdot 10^{-12}$	$9{,}00 \cdot 10^{-16}$	$7{,}42 \cdot 10^{-22}$
10^{18}	1,99	$3{,}67 \cdot 10^{3}$	$4{,}45 \cdot 10^{7}$	$1{,}66 \cdot 10^{-6}$	$9{,}00 \cdot 10^{-10}$	$7{,}42 \cdot 10^{-14}$
10^{24}	$1{,}99 \cdot 10^{10}$	$3{,}67 \cdot 10^{13}$	$4{,}45 \cdot 10^{15}$	1,66	$9{,}00 \cdot 10^{-4}$	$7{,}42 \cdot 10^{-6}$
10^{27}	$1{,}99 \cdot 10^{15}$	$3{,}64 \cdot 10^{18}$	$4{,}45 \cdot 10^{19}$	$1{,}66 \cdot 10^{3}$	$9{,}06 \cdot 10^{-1}$	$7{,}42 \cdot 10^{-2}$
10^{30}	$1{,}99 \cdot 10^{20}$	$2{,}51 \cdot 10^{23}$	$4{,}45 \cdot 10^{23}$	$1{,}66 \cdot 10^{6}$	$1{,}32 \cdot 10^{3}$	$7{,}42 \cdot 10^{2}$
10^{33}	$1{,}99 \cdot 10^{25}$	$4{,}19 \cdot 10^{27}$	$4{,}45 \cdot 10^{27}$	$1{,}66 \cdot 10^{9}$	$7{,}88 \cdot 10^{6}$	$7{,}42 \cdot 10^{6}$
10^{36}	$1{,}99 \cdot 10^{30}$	$4{,}45 \cdot 10^{31}$	$4{,}45 \cdot 10^{31}$	$1{,}66 \cdot 10^{12}$	$7{,}42 \cdot 10^{10}$	$7{,}42 \cdot 10^{10}$
10^{39}	$1{,}70 \cdot 10^{35}$	$(4{,}45 \cdot 10^{35})$	$4{,}45 \cdot 10^{35}$	$1{,}94 \cdot 10^{15}$	$(7{,}42 \cdot 10^{14})$	$7{,}42 \cdot 10^{14}$
10^{42}	$3{,}98 \cdot 10^{39}$	$(4{,}45 \cdot 10^{39})$	$4{,}45 \cdot 10^{39}$	$8{,}29 \cdot 10^{18}$	$(7{,}42 \cdot 10^{18})$	$7{,}42 \cdot 10^{18}$
10^{45}	$4{,}40 \cdot 10^{43}$	$(4{,}45 \cdot 10^{43})$	$4{,}45 \cdot 10^{43}$	$7{,}50 \cdot 10^{22}$	$(7{,}42 \cdot 10^{22})$	$7{,}42 \cdot 10^{22}$
10^{48}	$(4{,}45 \cdot 10^{47})$	$(4{,}45 \cdot 10^{47})$	$4{,}45 \cdot 10^{47}$	$(7{,}42 \cdot 10^{26})$	$(7{,}42 \cdot 10^{26})$	$7{,}42 \cdot 10^{26}$

In Tabelle 1 habe ich für Protonengas, Elektronengas und Lichtquantengas (deren wahre Temperaturen T_w überall gleich 0^0 abs. angenommen sind) die Nullpunktsdrucke und die Nullpunktsdichten berechnet. (Die elektrostatischen Wirkungen der Protonen und Elektronen habe ich dabei nicht in Betracht gezogen.) Diese Tabelle zeigt, daß bei kleinen Werten von n unsere drei Gase sehr verschiedene Drucke und Dichten haben. Je größer aber n wird, einen desto geringeren Unterschied hinsichtlich p und ϱ zeigen unsere Gase. Bei sehr großem n verschwindet

der Unterschied überhaupt. So z. B. ergeben 10^{36} Elektronen im Kubikzentimeter und 10^{36} Lichtquanten im Kubikzentimeter denselben Nullpunktsdruck ($4{,}45 \cdot 10^{31}$ Dyn $\cdot$ cm^{-2}) und dieselbe Nullpunktsdichte ($7{,}42 \cdot 10^{10}$ g $\cdot$ cm^{-3}).

In Tabelle 2 habe ich die Pseudotemperaturen aufgeführt. Auch hier sehen wir dasselbe Bild: mit steigendem n zeigen unsere drei Gase immer geringere Unterschiede.

Tabelle 2.

n (Zahl der Teilchen im ccm)	T_p (Pseudotemperatur)			$\frac{n}{T_p^3}$		
	Protonengas	Elektronengas	Lichtquantengas	Protonengas	Elektronengas	Lichtquantengas
10^{-60}	$1{,}45 \cdot 10^{-54}$	$2{,}67 \cdot 10^{-51}$	$2{,}41 \cdot 10^{-28}$	$3{,}28 \cdot 10^{101}$	$5{,}23 \cdot 10^{91}$	$7{,}17 \cdot 10^{22}$
10^{-45}	$1{,}45 \cdot 10^{-44}$	$2{,}67 \cdot 10^{-41}$	$2{,}41 \cdot 10^{-18}$	$3{,}28 \cdot 10^{86}$	$5{,}23 \cdot 10^{76}$	$7{,}17 \cdot 10^{7}$
10^{-42}	$1{,}45 \cdot 10^{-42}$	$2{,}67 \cdot 10^{-39}$	$2{,}39 \cdot 10^{-16}$	$3{,}28 \cdot 10^{83}$	$5{,}23 \cdot 10^{73}$	$7{,}29 \cdot 10^{4}$
10^{-39}	$1{,}45 \cdot 10^{-40}$	$2{,}67 \cdot 10^{-37}$	$1{,}73 \cdot 10^{-14}$	$3{,}28 \cdot 10^{80}$	$5{,}23 \cdot 10^{70}$	$1{,}95 \cdot 10^{2}$
10^{-36}	$1{,}45 \cdot 10^{-38}$	$2{,}67 \cdot 10^{-35}$	$3{,}03 \cdot 10^{-13}$	$3{,}28 \cdot 10^{77}$	$5{,}23 \cdot 10^{67}$	35,84
10^{-24}	$1{,}45 \cdot 10^{-30}$	$2{,}67 \cdot 10^{-27}$	$3{,}24 \cdot 10^{-9}$	$3{,}28 \cdot 10^{65}$	$5{,}23 \cdot 10^{55}$	29,29
10^{-12}	$1{,}45 \cdot 10^{-22}$	$2{,}67 \cdot 10^{-19}$	$3{,}24 \cdot 10^{-5}$	$3{,}28 \cdot 10^{53}$	$5{,}23 \cdot 10^{43}$	29,29
1	$1{,}45 \cdot 10^{-14}$	$2{,}67 \cdot 10^{-11}$	$3{,}24 \cdot 10^{-1}$	$3{,}28 \cdot 10^{41}$	$5{,}23 \cdot 10^{31}$	29,29
10^{6}	$1{,}45 \cdot 10^{-10}$	$2{,}67 \cdot 10^{-7}$	$3{,}24 \cdot 10^{1}$	$3{,}28 \cdot 10^{35}$	$5{,}23 \cdot 10^{25}$	29,29
10^{12}	$1{,}45 \cdot 10^{-6}$	$2{,}67 \cdot 10^{-3}$	$3{,}24 \cdot 10^{3}$	$3{,}28 \cdot 10^{29}$	$5{,}23 \cdot 10^{19}$	29,29
10^{18}	$1{,}45 \cdot 10^{-2}$	$2{,}67 \cdot 10^{1}$	$3{,}24 \cdot 10^{5}$	$3{,}28 \cdot 10^{23}$	$5{,}23 \cdot 10^{13}$	29,29
10^{24}	$1{,}45 \cdot 10^{2}$	$2{,}67 \cdot 10^{5}$	$3{,}24 \cdot 10^{7}$	$3{,}28 \cdot 10^{17}$	$5{,}23 \cdot 10^{7}$	29,29
10^{27}	$1{,}45 \cdot 10^{4}$	$1{,}87 \cdot 10^{7}$	$3{,}24 \cdot 10^{8}$	$3{,}28 \cdot 10^{14}$	$5{,}34 \cdot 10^{4}$	29,29
10^{30}	$1{,}45 \cdot 10^{6}$	$1{,}83 \cdot 10^{9}$	$3{,}24 \cdot 10^{9}$	$3{,}28 \cdot 10^{11}$	$1{,}64 \cdot 10^{2}$	29,29
10^{33}	$1{,}45 \cdot 10^{8}$	$3{,}05 \cdot 10^{10}$	$3{,}24 \cdot 10^{10}$	$3{,}28 \cdot 10^{8}$	35,13	29,29
10^{36}	$1{,}45 \cdot 10^{10}$	$3{,}24 \cdot 10^{11}$	$3{,}24 \cdot 10^{11}$	$3{,}30 \cdot 10^{5}$	29,29	29,29
10^{39}	$1{,}24 \cdot 10^{12}$	$(3{,}24 \cdot 10^{12})$	$3{,}24 \cdot 10^{12}$	$5{,}26 \cdot 10^{2}$	(29,29)	29,29
10^{42}	$2{,}90 \cdot 10^{13}$	$(3{,}24 \cdot 10^{13})$	$3{,}24 \cdot 10^{13}$	40,94	(29,29)	29,29
10^{45}	$3{,}21 \cdot 10^{14}$	$(3{,}24 \cdot 10^{14})$	$3{,}24 \cdot 10^{14}$	30,28	(29,29)	29,29
10^{48}	$(3{,}24 \cdot 10^{15})$	$(3{,}24 \cdot 10^{15})$	$3{,}24 \cdot 10^{15}$	(29,38)	(29,29)	29,29

In beiden Tabellen sind einige Zahlen eingeklammert. Dies bedeutet, daß man die entsprechende Kompression nur unter Verringerung des Eigenvolumens der Partikelchen ausführen kann. (Freilich habe ich dabei die Lorentzsche Kontraktion nicht in Betracht gezogen.) Bei den Lichtquanten habe ich jedoch keine Klammern gesetzt, weil unsere Kenntnisse über das „Eigenvolumen“ der Lichtquanten mir zu unsicher scheinen.

Schließlich habe ich noch die Werte von n/T_p^3 berechnet. Bei kleinen Werten von n ist n/T_p^3 sehr groß und sehr veränderlich, bei großen hingegen wird es konstant. Dies Konstantwerden tritt ein, wenn m bedeutend größer wird als m_0, d. h. wenn das „Lichtstadium“ der vollen Entartung beginnt. Wir sehen, daß beim Lichtquantengas schon bei sehr

kleinen Werten von n das „Lichtstadium“ eintritt. Darum sind wir außerstande, beim Lichtquantengas das „Gasstadium“ zu beobachten.

Der konstante Wert, den n/T_p^3 bei genügend großem n annimmt, ist bei allen unseren drei Gasen der gleiche, nämlich 29,29. Wir können also schreiben:

$$n = 29{,}29 \, . \, T_p^3. \tag{18}$$

Diese Gleichung ist sehr bemerkenswert, denn wenn wir die im Kubikzentimeter befindliche Zahl der Lichtquanten nach der Planckschen Formel berechnen*, so erhalten wir:

$$n = 8\pi \left(\frac{kT}{hc}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 \, dx}{e^x - 1} = 20{,}62 \, T^3. \tag{19}$$

Somit führt unsere „Nullpunktstheorie“ zu einer ganz ähnlichen Formel wie auch die gewöhnliche Quantentheorie der Strahlung. Nur die Koeffizienten unterscheiden sich, aber nicht besonders stark. Jedenfalls sind sie von ganz ähnlicher Größenordnung.

Wegen der Ähnlichkeit der Formeln (18) und (19) glaube ich den Schluß ziehen zu dürfen: Wenn man die wahre Temperatur einer jeden Hohlraumstrahlung gleich 0° abs. setzt, den Strahlungsdruck als Nullpunktsdruck eines völlig entarteten Gases betrachtet, die Energie der Lichtquanten als Nullpunktsenergie und die sogenannte Temperatur der Hohlraumstrahlung als reine Pseudotemperatur, so begeht man mit solchen Annahmen zwar einen Fehler, aber keinen besonders großen.

Unsere drei Gase unterscheiden sich durch ihre Ladungen: die Protonen haben eine positive Ladung, die Elektronen eine negative, und die Lichtquanten sind elektrisch neutral. Wir werden aber gleich sehen, daß auch dieser Unterschied bei großen Werten von n unmerklich wird.

Betrachten wir zwei Elektronen, die sich in parallelen Bahnen mit gleicher Geschwindigkeit in gleicher Richtung bewegen. Unsere beiden Elektronen stellen zwei parallele und gleich gerichtete elektrische Ströme dar, die sich bekanntlich anziehen; dadurch wird die elektrostatische Abstoßung vermindert. Ist die Geschwindigkeit der Elektronen von der Grenzgeschwindigkeit c nur wenig verschieden, so wird die gegenseitige elektrostatische Abstoßung der Elektronen durch die erwähnte gegenseitige Anziehung der „Elementarströme“ nahezu aufgewogen.

---

* Eine solche Berechnung kann man finden z. B. bei A. S. Eddington, The internal Constitution of the Stars, Cambridge 1926, S. 55 f.

Mögen sich jetzt beide Elektronen in parallelen Bahnen, aber in entgegengesetzten Richtungen bewegen. Wir haben dann zwei parallele und entgegengesetzt gerichtete Ströme vor uns, die sich abstoßen, wodurch die Wirkung der elektrostatischen Abstoßung vergrößert wird. Man darf aber nicht vergessen, daß sich bei einem sehr schnellen Elektron die Kraftlinien gegen die Äquatorebene (d. h. senkrecht zur Bewegungsrichtung) zusammendrängen. Bei extremen Geschwindigkeiten drängen sich alle Kraftlinien zu einer äußerst dünnen „Äquatorschicht" zusammen. Also nur dann, wenn das andere Elektron gerade diese dünne Schicht passiert, ist es der elektrostatischen Beeinflussung seitens des ersteren Elektrons unterworfen. Da aber die Zeit dieses Passierens eine außerordentlich kurze ist, so wird das betreffende Elektron eine beinahe plötzliche Geschwindigkeitsänderung erfahren, wobei es Energie ausstrahlen muß. In extremen Fällen müßte die ausgestrahlte Energie größer werden als die durch elektrostatische Abstoßung dem Elektron zugeführte, was natürlich unmöglich ist. Man muß daher den Schluß ziehen, daß unsere extrem schnellen Elektronen überhaupt nicht aufeinander wirken werden. Dies sind genau dieselben Überlegungen, auf Grund deren W. F. G. Swann zu der Überzeugung gelangt ist, daß extrem schnelle Elektronen keine Ionisationsfähigkeit haben können*. Nehmen wir endlich an, daß die zwei Elektronen sich längs ihrer Verbindungslinie bewegen. Auch in diesem Falle werden sie aufeinander keine merkliche elektrostatische Wirkung ausüben, da ja ihre Kraftlinien in der „Äquatorebene", d. h. senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung, zusammengedrängt sind.

Das Gesagte bezieht sich natürlich auch auf die gegenseitige elektrostatische Beeinflussung extrem schneller Protonen, sowie auf die Wechselwirkungen zwischen Protonen und Elektronen. Wenn wir also ein Gemisch von Elektronen und Protonen haben, so werden bei extremen Geschwindigkeiten die elektrostatischen Kräfte keine merkliche Rolle spielen. Sollten aber nicht die „Molekularbewegungen" dieser Elektronen und Protonen von einer bedeutenden elektromagnetischen Ausstrahlung begleitet sein? Diese Frage muß verneint werden, da wir ja ein völlig entartetes Gas voraussetzen, bei dem die „Molekularbewegungen" als Nullpunktsbewegungen anzusehen sind; letztere finden aber immer ohne elektromagnetische Ausstrahlung statt. Man erinnere sich an das Elektronengas in Metallen: selbst bei 0^0 abs. führen dort die Elektronen ihre Bewegungen aus, die aber unmöglich von Ausstrahlung begleitet sein können, da sonst

* W. F. G. Swann, Phil. Mag. (6) **47**, 309, 1924.

die Temperatur des betreffenden Metalls unter 0^0 abs. sinken müßte. Die Elektronen verhalten sich also in dieser Hinsicht so, als wären sie elektrisch neutral*.

Unsere beiden Tabellen zeigen, daß bei genügend großem n Lichtquantengas denselben Druck, dieselbe Dichte und dieselbe Pseudotemperatur aufweist, wie Elektronengas und Protonengas, also auch wie ein Gemisch der beiden letzteren. Jetzt zeigt es sich, daß ein solches Gemisch auch hinsichtlich seiner elektromagnetischen Wirkungen vom Lichtquantengas nicht zu unterscheiden ist. Nun besteht jede gewöhnliche Materie letzten Endes aus Elektronen und Protonen**. Wir kommen also zu dem Schluß, daß unter genügend großem Drucke selbst beim absoluten Nullpunkt gewöhnliche Materie und Hohlraumstrahlung (Lichtquantengas) in jeder Hinsicht identisch werden. Die Elektronen und Protonen sind nicht zu unterscheiden von Lichtquanten, der Gasdruck nicht vom Strahlungsdruck.

Eine solche Auffassung scheint in hohem Grade paradox zu sein, da doch extremer Strahlungsdruck nur bei extrem hohen Temperaturen auftritt. Wie sollte es also möglich sein, daß Hohlraumstrahlung beim absoluten Nullpunkt einen enormen Strahlungsdruck ausübt? Wir werden gleich sehen, daß uns ein ganz ähnliches „Paradoxon" auch bei gewöhnlichen Flüssigkeiten und ihren Dämpfen begegnet, z. B. beim Wasser. Ein gleichzeitiges Auftreten der flüssigen und der dampfförmigen Phase ist bei Wasser (wie auch bei einer jeden anderen Flüssigkeit) nur dann möglich, wenn der Druck den sogenannten kritischen Druck nicht überschreitet, d. h. wenn er (bei Wasser) kleiner ist als 217,5 Atm. Ist der Druck auch nur etwas größer, z. B. 218 Atm., so werden wir bei keiner Temperatur einen Meniskus erhalten. Wir haben dann immer nur eine einzige Phase vor uns, die ebensogut als flüssiges Wasser wie als Wasserdampf angesehen werden kann. Von diesem Standpunkt aus sind wir berechtigt, Wasser bei Zimmertemperatur und unter 218 Atm. als einen sehr komprimierten Dampf anzusehen.

Stellen wir uns weiter vor, daß unsere technischen Mittel so begrenzt wären, daß wir nicht imstande wären, beim Wasser den „kritischen Punkt"

* Deshalb scheint es mir auch gar nicht sicher zu sein, daß die gewöhnlichen Lichtquanten im strengen Sinne elektrisch neutral sind. Vielleicht gibt es positive und negative Lichtquanten, die unter nicht besonders extremen Bedingungen zu „Molekülen" vereinigt sind.

** Ob die letzteren unter extremen Drucken sich zu Atomkernen zusammenballen können, scheint mir fraglich zu sein; ich kann aber auf diese Frage hier nicht näher eingehen.

zu erreichen. Außerdem seien uns alle Experimente mit Wasserdampf nur in Gegenwart von flüssigem Wasser möglich. Wir würden dann zu dem Schluß kommen, daß der Dampfdruck in allen Fällen eine eindeutige Funktion der Temperatur ist und mit dieser rasch wächst. Wenn man uns dann mitteilen sollte, daß Wasser unter 218 Atm. sogar bei Zimmertemperatur, d. h. bei + 15° C, als Dampf angesehen werden darf, so müßte uns diese Behauptung paradox vorkommen, da ja der Dampfdruck des Wassers bei + 15° C gar nicht 218 Atm. beträgt, sondern nur 12,8 mm Hg. Dies ist genau dasselbe „Paradoxon" wie in dem oben erwähnten Falle der Hohlraumstrahlung.

Wenn r die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit bedeutet, so gilt die Beziehung:

$$r = \frac{T}{24{,}29} \cdot \frac{dp}{dT}(v' - v), \tag{20}$$

wo v' das spezifische Volumen des Dampfes (in Liter) bedeutet, und v dasjenige der Flüssigkeit*. Wir sehen: je weniger v' von v verschieden ist, desto kleiner ist auch die Verdampfungswärme, desto leichter kann also die flüssige Phase in die dampfförmige übergeführt werden. Nun ersehen wir aus Tabelle 1, daß mit steigendem Drucke die Dichte des Lichtquantengases sich von der Dichte der „materiellen Phase" immer weniger unterscheidet. Dasselbe gilt natürlich auch von dem spezifischen Volumen. Wir haben daher Grund anzunehmen, daß bei hohen Drucken eine Verwandlung von Materie in Hohlraumstrahlung bedeutend leichter und durch viel geringere Ursachen hervorgerufen werden kann als bei niedrigen Drucken.

Sollte aber im Innern der Sterne ein so hoher Druck herrschen können, daß dort zwischen Elektronengas und Lichtquantengas kein Unterschied vorhanden ist? Diese Frage muß bejaht werden, wenn nur die Masse des Sterns genügend gegen das Zentrum zusammengedrängt ist. Kerr Grant rechnet mit der Möglichkeit, daß die zentrale Dichte der Sterne $5 \cdot 10^7$ mal größer ist als die mittlere Dichte**. Nach G. I. Pokrowski ist die maximale Dichte der Materie $\varrho = 4 \cdot 10^{13 \pm 1}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$***. Wenn im Innern der Sterne Drucke von solchen Größenordnungen herrschen, so müssen manche Fragen der Astrophysik in neuem Lichte erscheinen. So z. B. wird die Frage nach dem Absorptionskoeffizienten der Elektronen

* Siehe z. B. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Auflage, S. 1580. Berlin 1923.

** Kerr Grant, Nature **118**, 373, 1926.

*** ZS. f. Phys. **49**, 588, 1928.

für Strahlung im Innern der Sterne sinnlos, weil dort zwischen Elektronen und Lichtquanten jeder Unterschied verschwunden ist. Auch die bekannte Frage nach der Verwandlung von Materie in strahlende Energie hat nur dann einen Sinn, wenn der Druck nicht übermäßig groß ist, wenn also Materie und Hohlraumstrahlung noch als getrennte Phasen existieren können*.

Allen unseren bisherigen Berechnungen liegt die Annahme zugrunde, daß die wahre Temperatur gleich 0^0 abs. sei; dann sind nämlich alle Berechnungen sehr einfach. In Wirklichkeit sind die Verhältnisse viel komplizierter, da die realen Sterne eine oft sehr hohe „wahre" Temperatur haben. Ich halte es für wahrscheinlich, daß es hinsichtlich des Überganges von Materie zu strahlender Energie neben dem kritischen Drucke auch noch eine kritische Temperatur gibt. Ich kann jedoch auf diese Frage hier nicht weiter eingehen.

Bekanntlich kommt es zuweilen vor, daß eine Phase unstabil wird. So kann z. B. eine Flüssigkeit unter gewissen Umständen weit über ihre Siedetemperatur erhitzt werden. Es genügt aber bei einer solchen überhitzten Flüssigkeit die geringste Ursache, damit ein explosionsartiges Aufkochen (oft unter Zerschmetterung des Gefäßes) erfolge. Nach G. Krebs besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen diesem explosiven und einem normalen heftigen Aufkochen. Selbst das „dünnwändigste Kölbchen" springt beim normalen Sieden nicht, es mag dieses so heftig vor sich gehen wie es will**. Nach der Analogie könnte man vermuten, daß auch bei der Verwandlung von Materie in strahlende Energie ähnliche labile Zustände möglich sind. G. Krebs hält es für festgestellt, „daß durch allmählige Druckverminderung, wie sie ja beim Abkühlen der Dampfkessel,

---

* Freilich, damit auch die Protonen mit Lichtquanten identisch werden, müssen für das Innere der Sterne noch viel größere Dichten angenommen werden, als es sogar Pokrowski für möglich hält. Ob so übermäßig hohe Dichten im Innern der Sterne nicht trotzdem möglich seien, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Man darf dabei nicht vergessen, daß derartige Dichten die Verringerung des Eigenvolumens der Elektronen (und schließlich sogar der Protonen) verlangen. (Andererseits müßte man aber auch die Lorentzsche Kontraktion in Betracht ziehen.) Auf die interessante Frage nach der Kompressibilität der Elektronen und Protonen kann ich jedoch hier nicht näher eingehen. Zur Verwandlung von Protonen in Lichtquanten sind aber so übermäßig hohe Drucke auch gar nicht notwendig. Schon bei weit kleineren Drucken wird $v' - v$ sich bereits so weit verringert haben, daß nach (20) der Übergang von der „Protonenphase" zur „Lichtquantenphase" keines besonders heftigen Anstoßes bedarf. Wenn die Elektronen, oder besonders die Protonen, in kleinere Teilchen zerfallen sollten, so würde die Verwandlung von Materie in strahlende Energie bei entsprechend geringeren Drucken stattfinden können.

** G. Krebs, Pogg. Ann. **138**, 448, 1869.

wenn sie zeitweilig in Ruhe gestellt werden, stattfindet, leicht hohe Siedverzüge und in Folge dessen Explosionen und zwar ohne alle weitere Zuthat entstehen können" *. Ein astronomisches Analogon zu solchen Dampfkesseln bilden die roten Zwergsterne, die ja auch abkühlen, wobei der Strahlungsdruck in ihrem Innern sinkt (genau so wie der Dampfdruck im Innern eines sich abkühlenden Kessels). Sollte dies nicht unter gewissen Umständen zu einem explosiven Übergang der „überhitzten" Materie in strahlende Energie führen? Es wäre verlockend, das Aufflammen der „neuen Sterne" auf diese Weise zu erklären.

Was den von G. Krebs erwähnten sich abkühlenden Dampfkessel anbetrifft, so wird nur unter sehr günstigen Bedingungen die Abkühlung von einer einzigen großen Explosion begleitet sein. Unter weniger günstigen Bedingungen wird die Explosion schon früher erfolgen, dann, bei weiterer Abkühlung, kann noch eine zweite, dritte usw. hinzukommen. Statt einer einzigen großen Explosion hätten wir eine Reihe kleinerer und weniger heftiger. Sollte nicht der unregelmäßige Lichtwechsel mancher roter Zwergsterne auf analoge Weise erklärt werden können? Wenn ja, so wäre zwischen den „neuen" Sternen und den unregelmäßig veränderlichen kein qualitativer Unterschied, sondern nur ein quantitativer.

---

* G. Krebs, Pogg. Ann. **138**, 448, 1869.

Zur Quantentheorie des Atomkerns.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **Theodor Sexl** in Wien.

(Eingegangen am 25. Februar 1929.)

Es wird versucht, die von Gurney und Condon und Gamow vorgeschlagene Erklärung des radioaktiven α-Zerfalls quantitativ in erster Näherung durchzuführen.

Die von Gurney und Condon* einerseits, von Gamow** andererseits vorgeschlagene Erklärung des radioaktiven α-Zerfalls auf Grund der Wellenmechanik konnte bisher quantitativ nicht durchgeführt werden. Die exakte Durchrechnung für den Fall einer planparallelen rechteckigen Potentialschwelle durch von Laue*** ist ja nur als erster orientierender Versuch gedacht. Die weitergehende Annäherung an die wirklichen Verhältnisse im Atomkern durch Gamow und Houtermans**** beruht, wie von Laue gezeigt hat, auf einem falschen Ansatz zur Integration der Schrödingergleichung. Der gleiche Einwand ist auch den Betrachtungen Kudars† entgegenzuhalten. Außerdem wäre bei der Kudarschen Behandlung folgendes zu bedenken: Kudar versucht die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{h}{4\pi i}\left(\frac{8\pi^2}{h^2}\,U - \frac{1}{m}\,\Delta\right)u$$

durch den Ansatz

$$u = \frac{1}{r}\,e^{-\frac{\lambda}{2}-\frac{2\pi i E_0 t}{h}}\cdot\chi$$

zu lösen und kommt demgemäß dazu, nach komplexen Eigenwerten $E = E_0 + \frac{i h \lambda}{4\pi}$ der Gleichung

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,(E-U)\,\chi = 0$$

---

* R. W. Gurney und E. U. Condon, Nature **122**, 439, 1928.

** G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928; Nature **122**, 805, 1928; vgl. auch Nature **123**, 246, 1929.

*** M. v. Laue, ZS. f. Phys. **52**, 726, 1928.

**** G. Gamow und F. G. Houtermans, ebenda, S. 496.

† J. Kudar, ebenda **53**, 61, 95, 134, 1929.

zu fragen. Wie bekannt, besitzt aber diese Gleichung nur dann komplexe Eigenwerte, wenn die natürlichen Randbedingungen der Schrödingergleichung aufgegeben werden. Denn aus den beiden Gleichungen

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\chi = 0,$$

$$\frac{d^2\bar{\chi}}{dr^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(\bar{E} - U)\bar{\chi} = 0$$

folgt, wenn man die erste mit $\bar{\chi}$, die zweite mit χ multipliziert, beide voneinander subtrahiert und über das Gebiet der unabhängigen Veränderlichen integriert,

$$\int_0^\infty \left(\bar{\chi}\frac{d^2\chi}{dr^2} - \chi\frac{d^2\bar{\chi}}{dr^2}\right)dr + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - \bar{E})\int_0^\infty \chi\bar{\chi}\,dr = 0$$

oder

$$\left|\bar{\chi}\frac{d\chi}{dr} - \chi\frac{d\bar{\chi}}{dr}\right|_0^\infty + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - \bar{E}) = 0.$$

Daraus ergibt sich, daß nur unter Aufgabe der natürlichen Randbedingungen die Möglichkeit komplexer Eigenwerte in Betracht gezogen werden kann. Dieser Weg scheint nicht gangbar.

Es soll daher im folgenden eine Behandlung angegeben werden, bei der die Schematisierung des Potentialverlaufes im Kern noch nicht zu weitgehend ist und als erste Annäherung an die wirklichen Verhältnisse betrachtet werden kann. Es soll angenommen werden, daß das Coulombsche Abstoßungspotential bis zu einem Grenzradius r_0 seine Gültigkeit behalte, dann äußerst steil abfalle und innerhalb r_0 durch ein konstantes Potential, das wir zu Null annehmen können, ersetzt werden kann. Wir haben demgemäß bei vorgegebener Energie die beiden Gleichungen

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - \frac{2Ze^2}{r}\right)\chi = 0 \quad \text{für} \quad r > r_0$$

und

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}E\chi = 0 \quad \text{für} \quad r < r_0.$$

Für $r = r_0$ müssen ihre Lösungen samt deren Differentialquotienten stetig ineinander übergehen. Führen wir in die erste Gleichung durch $\varrho = 2\sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}}\,r = \alpha r$ die neue unabhängige Veränderliche ϱ ein, so transformiert sie sich in

$$\frac{d^2\chi}{d\varrho^2} + \left(\frac{1}{4} - \frac{k}{\varrho}\right)\chi = 0,$$

wobei für $\frac{4\pi Ze^2}{hv} = k$ geschrieben wurde. Diese Differentialgleichung, die ein spezieller Fall der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom ist, trat bereits bei früheren hydrodynamischen Untersuchungen des Verfassers auf*. Die hier in Betracht kommende Lösung, die im Unendlichen einer nach außen laufenden Welle entspricht, lautet

$$\chi = e^{-\frac{i\varrho}{2}}\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty}(i\varrho)^n a_n(\log\varrho + b_n)\right],$$

wo a_n und b_n durch Γ-Funktionen von k ausdrückbar sind. Die Lösung der zweiten Differentialgleichung setzen wir in der Form

$$\chi_i = A_- e^{-i\sqrt{\frac{8\pi^2 mE}{h^2}}(r-r_0)} + A_+ e^{i\sqrt{\frac{8\pi^2 mE}{h^2}}(r-r_0)}$$

an. Im Außenraum dagegen haben wir

$$\chi_a = \chi(r) = e^{-\frac{i\alpha r}{2}}\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty}(i\alpha r)^n a_n(\log\alpha r + b_n)\right].$$

Die beiden Grenzbedingungen für $r = r_0$ liefern nun

$$A_- + A_+ = \chi(r_0),$$

$$i\sqrt{\frac{8\pi^2 mE}{h^2}}(-A_- + A_+) = \left(\frac{d\chi}{dr}\right)_{r_0} = \left(\frac{d\chi}{d\varrho}\right)_{\varrho_0}\cdot 2\sqrt{\frac{8\pi^2 mE}{h^2}}.$$

Daraus erhalten wir

$$A_- = \tfrac{1}{2}\chi(\varrho_0) + i\left(\frac{d\chi}{d\varrho}\right)_{\varrho_0},$$

$$A_+ = \tfrac{1}{2}\chi(\varrho_0) - i\left(\frac{d\chi}{d\varrho}\right)_{\varrho_0}.$$

Daraus folgt weiter

$$|A_-|^2 - |A_+|^2 = -i\left(\chi\frac{d\bar{\chi}}{d\varrho} - \bar{\chi}\frac{d\chi}{d\varrho}\right)_{\varrho_0} = 1$$

oder

$$1 = \frac{|A_+|^2}{|A_-|^2} + \frac{1}{|A_-|^2} = R + G,$$

wobei R den Reflexionskoeffizienten und G die Durchlässigkeit bedeuten soll.

Wendet man nun die von Laueschen Betrachtungen an, so erhält man die Zerfallskonstante λ aus der Beziehung

$$\lambda = \frac{G}{\tau},$$

* Th. Sexl, Ann. d. Phys. **83**, 835 und **84**, 807, 1927; vgl. auch L. W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 626, 1928.

wenn τ die Zeit bedeutet, die die Welle zum Durchlaufen der inneren Kerndistanz r_0 benötigt. Da also $\tau = \frac{r_0}{v}$ $\left(v = \text{Gruppengeschwindigkeit} = \sqrt{\frac{2E}{m}}\right)$ ist, so folgt endgültig

$$\lambda = \frac{1}{r_0}\sqrt{\frac{2E}{m}}\,\frac{1}{\frac{1}{4}|\chi(\varrho_0)|^2 + \left|\left(\frac{d\chi}{d\varrho}\right)_{\varrho_0}\right|^2 + \frac{1}{2}},$$

wobei χ die oben angegebene Bedeutung hat.

Setzt man nun darin für χ seine asymptotische Entwicklung ein, so erhält man einen ähnlichen Ausdruck für die Zerfallskonstante, wie ihn Gamow und Houtermans auf Grund ihres falschen Ansatzes fanden, wodurch die gute numerische Übereinstimmung ihres Wertes mit den experimentellen Daten erklärt wäre. Doch sollen seine numerische Auswertung und weitere Näherungen für den Potentialverlauf im Kern einer ausführlicheren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

Über den elektrischen Nachweis einzelner Korpuskularstrahlen.

Von **Gustav Ortner** und **Georg Stetter** in Wien.

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1929.)

Es werden die verschiedenen Möglichkeiten, Korpuskularstrahlen elektrisch nachzuweisen, besprochen. Im speziellen wird auf die Verwendung von Verstärkerröhren für diesen Zweck eingegangen. Die Funktion der Elektronenröhren bei solcher Verwendung wird auf Grund der bisherigen Versuche (auch anderer Autoren) ausführlich diskutiert und gezeigt, daß die aus der Radiotechnik bekannten Verstärkerschaltungen für diesen Zweck nicht ohne weiteres anwendbar sind, besonders wenn man auf quantitative Zählung auch kleiner Ionenmengen und ihre Messung ausgeht. Es läßt sich eine Anordnung angeben, die das leistet und deren wesentliche Einzelheiten eine Eingangsröhre mit hoher Isolation und kleinem Gitterstrom, eine nicht zu hohe, aber formgetreue Verstärkung und das Saitengalvanometer sind. Die Anordnung erfüllt für rasche Aufladungen vollkommen die Funktion eines Elektrometers (Röhrenelektrometer). Beschreibung eines Versuches mit α-Strahlen aus Ra C.

Korpuskularstrahlen können mit Hilfe der von ihnen gebildeten Ionen nachgewiesen werden. Man mißt, wenn nur die Gesamtionisation festzustellen ist, den Ionisationsstrom elektrometrisch oder, bei größerer Intensität, auch mit dem Galvanometer. Der Nachweis mit dem Elektrometer bereitet auch bei sehr kleinen Intensitäten (z. B. 1 α-Strahl pro Minute) keine besonderen Schwierigkeiten, da man die Isolation leicht hoch genug machen kann; man ist in der Größe des meßbaren Effekts dann nur von der natürlichen Zerstreuung, das ist der Menge des ohne Zutun des Experimentators gebildeten Ionen, abhängig. Anders als bei einer solchen Integralmessung, bei der die Beobachtungszeit groß gewählt und die Summe vieler kleiner Effekte gemessen wird, liegt die Sache bei einzelnen Strahlen. Man kann natürlich auch aus der Gesamtionisation die Zahl der Strahlen bestimmen, wenn jeder die gleiche Ionenmenge erzeugt und man diese kennt; von diesem Umstand wird ja bei der Messung radioaktiver Präparate Gebrauch gemacht, wenn auch die erwähnte Bedingung nie ideal erfüllt ist. Im allgemeinen ist sie überhaupt nicht erfüllt, so daß man zum Nachweis des einzelnen Strahles ein sehr empfindliches Elektrometer braucht, das auf diesen Einzeleffekt noch einen meßbaren Ausschlag gibt. Das Hoffmannsche Vakuumelektrometer* leistet dies für α-Strahlen nicht zu kleiner Restreichweite (mehrere

* Literatur siehe Handbuch d. Physik XVI, S. 245; zuletzt bei H. Ziegert ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928.

Millimeter); für *H*-Strahlen, deren spezifische Ionisation bedeutend kleiner (wahrscheinlich $^1/_4$) ist, würde der Nachweis schon eine entsprechend größere Restreichweite erfordern; einzelne β-Strahlen werden nicht aufgezeigt. Dabei ist diese „Empfindlichkeitsgrenze" wohl hauptsächlich bestimmt durch die spontanen Schwankungen der Elektrometernadel, mögen sie nun durch mechanische oder elektrische Einflüsse, die sich ja beide nie vollkommen ausschalten lassen, hervorgerufen sein. Wir werden sehen, daß dieser „unruhige Hintergrund" auch bei einer ganz anderen Versuchstechnik eine wesentliche Schwierigkeit bildet, zumal eine Steigerung der Empfindlichkeit hier gewöhnlich keine Verbesserung bedeutet. Ein weiterer Nachteil ist die große Trägheit des Instrumentes, die höchstens 1 bis 2 Stöße pro Minute zu zählen erlaubt, ein Umstand, der besonders bei Versuchen, die ein größeres Beobachtungsmaterial erfordern, ins Gewicht fällt. Dagegen hat man bei diesem ausgezeichneten Instrument ohne weiteres den Vorteil einer quantitativen Bestimmung der zu einem Ausschlag gehörigen Ionenmenge; bei geeigneten Bedingungen wird dadurch in gewissen Grenzen ein Schluß auf die Art der registrierten Strahlung möglich.

Um die Nachweisbarkeit eines solchen einzelnen Stoßes mit dem Elektrometer zu erleichtern, hat man ein Relais benutzt, das prinzipiell darin besteht, daß man an die Ionisierungskammer eine Spannung legt, bei der ohne äußere Einwirkung gerade noch keine Entladung eintritt (Rutherford und Geiger*, Hess und Lawson**, Geiger*** u. a.) Bei Atmosphärendruck ist dann der sogenannte Spitzenzähler die entsprechende Kammerform. Ob dieser Zähler überhaupt auf einen Strahl anspricht oder nicht, scheint außer anderen, unbekannten Faktoren und der Ionenmenge, von der räumlichen Anordnung der Ionen, also von der spezifischen Ionendichte und der Lage der Bahn in der Kammer abzuhängen. Dazu kommt noch die Komplikation der spontanen Entladungen, so daß vor jeder Messung eine Eichung durchgeführt werden muß, die bei einer längeren Versuchsreihe mehrmals zu wiederholen ist. Diese Eichung muß aber, wie aus der obigen Bemerkung hervorgeht, mit der gleichen Strahlenart, der der Versuch gilt — das ist nicht nur gleiche Ionendichte, sondern auch gleiche Restreichweite —, gemacht werden, hat also eigentlich nur bei homogenen Strahlen einen Sinn, höchstens noch, wenn

---

* Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 141, 1908; Phys. ZS. **10**, 1, 1909.

** Wien. Ber. **127** [2a], 405, 1918 (Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung, Nr. 105 und 108).

*** Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534, 1913; Phys. ZS. **14**, 1129, 1913.

man etwa die Zusammensetzung der zu messenden Strahlen kennt und mit dem gleichen Strahlengemisch eicht*.

Die Größe des Ausschlages, den man etwa an einem an den Spitzenzähler angeschlossenen Elektroskop erhält, also auch die Größe der übergehenden Ladung, steht in keinem einfachen oder auch nur konstanten Zusammenhang mit der primären Ionenmenge, die die Spitzenentladung auslöst. Dieser Mangel an Proportionalität** scheint kein so schwerer Nachteil zu sein, wenn man eben auf die Beurteilung der Strahlenart mittels des Zählers von vornherein verzichtet und den Apparat nur zum Zählen benutzt. Man muß aber bedenken, daß gerade die Proportionalität, z. B. beim Arbeiten mit dem Hoffmannschen Elektrometer, die beste Gewähr dafür bietet, daß man alles zählt, was eine bestimmte Ionenmenge erzeugt und daß diese Stütze hier wegfällt. Die quantitative Unsicherheit des sonst bequemen und einfachen Spitzenzählers ist eben sein Hauptnachteil, wenn dieser auch eingeschränkt und in gewissen speziellen Fällen behoben werden kann.

Nun besteht aber die Möglichkeit, mit Hilfe der heute zu großer Vollkommenheit entwickelten Verstärkerröhren den reinen Primäreffekt der einzelnen Strahlen (ohne Stoßionisation) nachzuweisen, wobei zur Registrierung ein viel weniger träges und auch ein robusteres Instrument als das Duantenelektrometer verwendet werden kann (Telephon, Galvanometer). Als erster hat H. Greinacher*** eine derartige Anordnung zum Nachweis einzelner α-Strahlen verwendet. Bald darauf gelang den Verfassern**** mit einer in einigen Punkten verbesserten Apparatur der Nachweis von *H*-Strahlen. Wir konnten unter anderem damals auch

---

* Die Eichung für H-Strahlen, die Bothe und Fränz in ihrer letzten Abhandlung (ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928) beschreiben, scheint uns daher nicht eindeutig.

** Nach neueren Versuchen von H. Geiger und O. Klemperer, ZS. f. Phys. **49**, 753, 1928, kann man hier doch durch geeignete Arbeitsbedingungen eine Verbesserung erzielen, wenn auch die Verstärkung dabei wesentlich kleiner wird. Übrigens haben schon Hess und Lawson (l. c.) einen Stoßionisationszähler benutzt, der merklich proportional arbeitete.

*** ZS. f. Phys. **36**, 364, 1926. Es ist natürlich Greinachers unbestrittenes Verdienst, diese Idee zum erstenmal ausgeführt zu haben. Die Beschuldigung (H. Greinacher, ZS. f. Phys. **44**, 319, 1927), daß wir diesen Sachverhalt hätten verschweigen wollen, müssen wir als ungerechtfertigt zurückweisen. In der Notiz, die Greinacher hierzu veranlaßt hat (Phys. ZS. **28**, 70, 1927), ist sein Name mehrmals in entsprechender Weise zitiert. Wir können durchaus nicht glauben, daß ein unbefangener Leser unserer Abhandlung den Eindruck gewinnen könnte, als ob wir tatsächliche Verdienste verkleinern wollten, und verzichten deshalb auf ein weiteres Eingehen in dieses Mißverständnis.

**** G. Ortner und G. Stetter, Phys. ZS. **28**, 70, 1927.

eine Absorptionskurve aufnehmen und das Verhältnis der Ionisation von α- und H-Strahlen mit annähernd 4 : 1 bestimmen.

Bei den Bemühungen, die Methode weiter zu verbessern, zeigte sich jedoch, daß das Problem noch keineswegs gelöst war: Eingang und Ausgang zeigten Abweichungen, insbesondere für kleine Werte, von der Proportionalität, wodurch eine quantitative Zählung überhaupt fraglich wurde. Außerdem war Proportionalität für unsere Zwecke (α- und H-Zählungen besonders im Falle der Atomzertrümmerung) eine sehr wünschenswerte Eigenschaft des Apparats*.

Die Apparaturen, mit denen wir dieses Ziel zu erreichen suchten, sowie die größtenteils methodischen Versuche, die damit gemacht wurden, sind an anderer Stelle** ausführlich beschrieben; hier sollen die dabei gemachten Erfahrungen zusammengefaßt und kritisch besprochen werden, wobei wir zweckmäßig die wesentlichen Teile der Anordnung getrennt behandeln. Darnach soll die Apparatur, die wir jetzt benutzen und für eine brauchbare Lösung des Problems halten, beschrieben werden.

I. Die Ionisationskammer und die Eingangsröhre.

Die Ionisationskammer besteht aus zwei Elektroden, deren eine an Spannung liegt, während die andere mit dem Gitter der Eingangsröhre verbunden ist. Die beiden Elektroden müssen nicht nur gut isoliert, sondern auch durch einen „Erdungsring" voneinander getrennt sein, da bei den hohen Kammerspannungen sonst eine Verschiebung des Gitterpotentials eintritt, und zwar bei positiver Kammerspannung auf einen ungünstigeren Punkt. Diese Auswirkung eines mangelnden Erdungs-

---

* Auch Greinachers Anordnungen haben diese Eigenschaft nicht; die Frage wird zwar bei ihm nicht aufgeworfen, er rechnet aber offenbar ohne weiteres mit proportionaler Wiedergabe und gibt für das Verhältnis α/H den Wert $2^1/_2 : 1$ an; demgegenüber halten wir unseren Wert 4 : 1 für den besser fundierten, wenn auch bei der Inhomogenität der Strahlung von Genauigkeit nicht gesprochen werden kann. Messungen an homogenen H-Strahlen (Magnetfeld), die allein diese Frage entscheiden können, sind im hiesigen Institut im Gange. Bei der Niederschrift dieser Arbeit kommt uns die Abhandlung von E. Ramelet, Ann. d. Phys. **86**, 871, 1928, in die Hände, wo nun für dieses Verhältnis auch 4 : 1 angegeben wird. Übrigens haben weder Greinacher noch Ramelet unsere bereits früher angegebene Bestimmung dieser Zahl zitiert, obwohl sie andere Stellen dieser Notiz in Phys. ZS. **28**, 70, 1927 beanstandeten. Auf dem Physikertag in Kissingen (Phys. ZS. **28**, 712, 1927) hat der eine von uns den abweichenden Wert Greinachers durch die Verschiedenheit der experimentellen Anordnung erklärt: auch diese Richtigstellung kann man in Ramelets Arbeit wiederfinden — ohne Zitat.

** Mitt. d. Inst. f. Radiumf. Nr. 228 (Wiener Ber. **137**, 667) 1928.

ringes hat auch Ramelet (l. c.) gefunden — die Ausschläge waren bei positiver Kammerspannung kleiner —, aber unrichtig erklärt*.

Der Erdungsring, der übrigens nicht gerade Erdpotential haben muß, sondern noch besser auf das Ruhepotential des ersten Gitters gebracht wird, hat weiterhin den Zweck, Kriechströme aufzufangen, die oft diskontinuierlich verlaufen und Ionisierungsstöße von α-Strahlen und dergleichen vortäuschen können. Schließlich dient er bei geeigneter Formgebung dazu, den toten Raum hinter der isolierten Elektrode wirklich feldfrei zu gestalten, so daß dort gebildete Ionen keine Störungen erzeugen können. Isolatoren im wirksamen Teil der Kammer sind zu vermeiden (vagabundierende Ladungen).

Die Frage, ob man die Feldlinien parallel oder senkrecht zur mittleren Strahlrichtung anordnen soll, möchte man zunächst zugunsten des transversalen Feldes entscheiden, weil man hier bekanntlich leichter Sättigung bekommt und weil die Aufladezeit — so wollen wir die Zeit zwischen dem Auftreffen des ersten und des letzten Ions einer Ionenkolonne bezeichnen — kürzer, bei strenger Parallelität sogar unendlich

Fig. 1.
Eine Art Ionisations„kammer"
für transversales Feld bei kleiner Spannung.

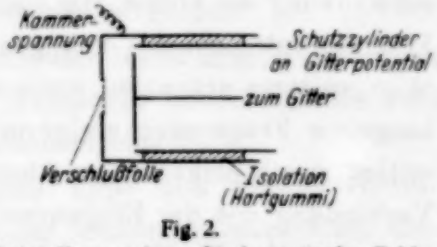


Fig. 2.
Richtige Kammerform für longutinales Feld.

klein wird. Dem steht aber der Nachteil gegenüber, daß man für eine größere Auffangöffnung große Feldstärken braucht und vor allem das Feld am Eingang inhomogen und schlecht definiert ist. Schutzringkonstruktionen verbieten sich für kleine Reichweiten. Die großen Spannungen ließen sich z. B. durch Drahtgitter (Fig. 1) umgehen, die Inhomogenität wird dann aber noch größer. Man wählt daher doch das longitudinale Feld und bildet am besten gleich die Austrittsseite des strahlenliefernden Apparats, also etwa dessen Verschlußfolie, als spannungführende Elektrode aus. Danach hat die Ionisationskammer die in Fig. 2 angegebene Form.

---

* Der Gitterableitungswiderstand ist für so kleine Spannungsschwankungen (hier $< 10^{-3}$ Volt!) völlig unabhängig vom Vorzeichen und einfach gleich der reziproken Steilheit der Gitterstromcharakteristik an der betreffenden Stelle. Die Meinung, daß eine kleine positive Ladung viel rascher abfließt als eine negative, wenn das Ruhepotential das gleiche ist, ist daher irrig.

Eine solche mit einer dünnen Folie verschlossene Kammer erfüllt aber natürlich die hier ganz unerwünschte Funktion eines Kondensatormikrophons, so daß wir hier den für akustische und mechanische Störungen weitaus empfindlichsten Teil der Apparatur haben. Insbesondere spielt er für die sogenannte akustische Rückkopplung die entscheidende Rolle. Die Schallstörungen werden durch entsprechenden Schutz gegen außen sehr vermindert, die mechanischen Störungen müssen durch „erschütterungsfreie" Aufhängung bekämpft werden. Die erforderliche Kammerspannung ist, sofern es sich nur darum handelt, Sättigung zu erreichen, nicht sehr hoch, etwa 50 bis 100 Volt bei 1 cm Kammertiefe*. Meist muß man aber die Spannung beträchtlich höher wählen, 1000 Volt und mehr, da bei den meisten Anordnungen eine rationelle Verstärkung nur bei kleiner Aufladezeit möglich ist. Dann ergibt sich aus der Aufhängung eine Störung, sobald die Kammer nach außen nicht völlig abgeschlossen ist und einen gewissen Durchgriff äußerer Kraftlinien gestattet: auch wenn die Kammer in einem geerdeten Kasten steht, erzeugt nämlich der Wechsel der Teilkapazitäten bei leise pendelnder Kammer eine Spannungsschwankung am Gitter, die auch bei kleinem Durchgriff wegen des großen Potentialunterschiedes unangenehm groß wird. Diese Störung läßt sich ohne weiteres erkennen, wenn man einen Verstärker verwendet, der auch langsame Frequenzen einigermaßen formgetreu wiedergibt; sie wird beseitigt durch elektrischen Abschluß der Kammer nach außen und starre Verbindung mit der Eingangsröhre in einem an Erde oder Gitterpotential liegenden Metallzylinder. Gleichzeitig wird dann auch die erste Röhre, die ja auch einigermaßen erschütterungsempfindlich ist**, vor mechanischen Störungen bewahrt.

Die Batterie, von der die Kammerspannung genommen wird, muß in gutem Zustande sein, da Störungen durch Kriechströme und andere Spannungsschwankungen sich durch Influenz auf die Apparatur über-

---

* Die näheren Daten, besonders Abhängigkeit von der Strahlrichtung, findet man etwa in den betreffenden Handbuchartikeln oder in den Lehrbüchern der Radioaktivität. Die nach E. Ramelet (l. c.) nötige Sättigungsfeldstärke von 2000 Volt/cm (!) beruht natürlich auf einem Irrtum: die dort angegebene „Sättigungskurve" ist in Wirklichkeit die Kennlinie der Frequenzabhängigkeit seines Verstärkers (siehe unten).

** Daß durch die winzigen Aufladungen selbst, die etwa durch einen α-Strahl entstehen, der Glühfaden oder das Gitter in Vibrationen geraten könnten (Greinacher, Ramelet, l. c.), halten wir nicht für möglich. Die dabei auftretende Kraft ist von der Größenordnung etwa 10^{-13} Dyn, wobei noch zu bedenken ist, daß bei den üblichen rotations- oder spiegelsymmetrischen Anordnungen eine kleine Lageänderung die wechselseitige Kapazität fast gar nicht ändert.

tragen: es handelt sich, wie man eben aus solchen Versuchen sieht, hier sehr häufig um sehr kurzzeitige Änderungen. Auch wenn man einen aufgeladenen Kondensator als Spannungsquelle nimmt, findet man zahlreiche „diskontinuierliche" Spannungsschwankungen, deren Zahl aber mit der Zeit abklingt. Nach dem Umladen ist der Effekt besonders stark, so daß man einen Zusammenhang mit der Polarisation des Dielektrikums vermutet. Diese Störungen sind z. B. dem Effekt von α-Strahlen vollkommen ähnlich, müssen also vermieden werden. Batterie und Zuführung müssen ferner in geerdetes Blech gehüllt werden, da die Erdung über den eigenen inneren Widerstand zum Schutz gegen Induktionen und Rückkopplungen nicht genügt.

Zur Füllung der Kammer kann man natürlich statt Luft auch andere Gase verwenden; eine Verbesserung ist dadurch kaum zu erreichen, weil die Gasamtionisation eines bestimmten Strahles für verschiedene Gase nicht sehr verschieden ist. In schwereren Gasen kann man so von langen Strahlen eine größere Ionenmenge in die Kammer konzentrieren, für kurze Restreichweiten aber ist damit nichts gewonnen; außerdem ist wegen der verminderten Beweglichkeit die Aufladezeit wieder größer*.

Außerdem bringt die Durchleitung von Gasen leicht allerlei Störungen mit sich, so daß wir nach verschiedenen Versuchen wieder auf die Verwendung atmosphärischer Luft zurückgekommen sind**.

Als Eingangsröhre braucht man eine Type von kleiner Gitterkapazität und sehr guter Gitterisolation, das letztere hauptsächlich deshalb, weil eine weniger hohe Isolation meist nicht konstant ist (diskontinuierliche Entladungen). Wir verwendeten hauptsächlich die Marconi *DEV*-Röhre, die getrennte Elektrodeneinführungen besitzt und den obigen Bedingungen in ausgesuchten Exemplaren entspricht. Der

---

* Man kann auch nicht ohne weiteres behaupten, daß Wasserstoff als Füllgas ungeeignet ist, weil dann die Ausschläge klein würden (Greinacher, l. c.); wegen des kleineren Bremsvermögens ($\sim$ Ionisation) muß man eben eine tiefere Kammer nehmen.

** Um die Verschiedenheit der Ausschlagsgrößen bei Greinacher (l. c.) zu erklären, scheint es uns nicht notwendig, eine „inhomogene" Zusammensetzung der Luft anzunehmen. Gründe für jene Verschiedenheit wären dort: Inhomogenität der Strahlung an sich, Streuung am Eingangskanal, Streuung an der Verschlußfolie, kurzzeitige Änderungen an Verstärker, besonders des schlecht definierten Gitterpotentials der letzten Röhre, schließlich die schwankende Nullinie überhaupt (Ausmessung). Bei der Eichung mit α-Strahlengruppen (Mittelwertsregistrierung, E. Ramelet, l. c.) integriert die letzte Röhre (nicht nur die erste, wie Ramelet meint) über eine verhältnismäßig längere Zeit, so daß alle Schwankungen sich zum Teil kompensieren. Ähnlich beim Tropfenversuch.

Isolationswiderstand ist etwa $10^{12}\,\Omega$; viel kleiner ist natürlich der innere Gitterwiderstand, der somit auch für Ladung und Entladung maßgebend ist. Der Spannungsverlauf am ersten Gitter, der die Grundlage für die weiteren Betrachtungen bildet, wird beschrieben durch

$$Eg_1 = \frac{Rg_1\, q}{t_0}\left(1 - e^{\frac{t}{Rg_1\, Cg_1}}\right) \text{ für } t < t_0$$

und

$$Eg_1 = \frac{Rg_1\, q}{t_0}\left(1 - e^{-\frac{t_0}{Rg_1\, Cg_1}}\right) e^{-\frac{t - t_0}{Rg_1\, Cg_1}} \text{ für } t > t_0 \text{ (Fig. 3)}$$

wo Rg_1 = innerer Gitterableitungswiderstand*, Cg_1 = Gitterkapazität (samt Kammerelektrode usw.), q = zugeführte Ladung (Ionenmenge), t_0 = Aufladezeit.

Für sehr großes Rg_1 ergibt sich $Eg_1 = \frac{q}{Cg_1}$, wie zu erwarten. Im allgemeinen ist die Spitzenspannung aber niedriger als dieser Wert, weil eben schon während der Aufladung eine teilweise Entladung stattfindet.

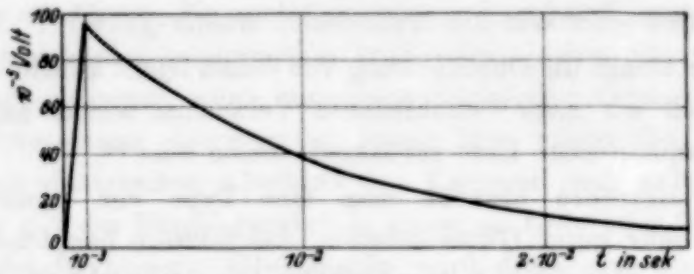


Fig. 3. Spannungsverlauf am Gitter der Eingangsröhre.

Die Erniedrigung ist klein, solange die Entladezeit (das sei die Zeit, in der die Ladung von Cg_1 auf den $e$ten Teil absinkt, also $= Cg_1 Rg_1$) groß ist gegen die Aufladezeit t_0. Da auch bei sehr gut gepumpten Röhren bei normaler Betriebsweise Rg_1 kaum größer als 10^9 (für isoliertes Gitter) gemacht werden kann*, darf die Aufladezeit nicht viel größer als 10^{-3} sec, die Kammerspannung also nicht viel weniger als 1000 Volt auf 1 cm Kammertiefe sein. Man sieht, daß man schon hier wesentlich über die Sättigungsspannung hinausgehen muß, wenn man keine Einbuße an der Verstärkung erleiden will.

Die Proportionalität mit q bleibt dadurch unberührt, vorausgesetzt, daß die Aufladezeit konstant ist. Ändert sich aber etwa die Kammerspannung, oder haben wir es mit Strahlen zu tun, die zum Teil nicht

* E. Ramelet (l. c.) rechnet unzutreffend mit dem Widerstande der Isolation $\sim 10^{11}\,\Omega$ und erhält daher eine viel zu kleine Erniedrigung der Spitzenspannung.

durch die ganze Kammer gehen, so ist bei zu großer mittlerer Aufladezeit die Proportionalität mit q schon an der Eingangsröhre nicht mehr vorhanden.

Über eine wesentliche Verbesserung dieser Verhältnisse mit Hilfe der „Bernsteinröhre" wird im letzten Abschnitt berichtet. Hier sei noch darauf hingewiesen, daß Störungen aus der Eingangsröhre (krachendes Geräusch) von Schwankungen in der Emission und wohl auch der Verdampfung des Glühfadens, ferner von der Polarisation des Glases durch die Anodenspannung herrühren können (besonders wenn man von höherer zu niedriger Anodenspannung übergeht). Es erweist sich als günstig, den Glühdraht einige Tage vor Gebrauch zu heizen und andererseits (wegen der zweiten Störung) die ganze Röhre einige Zeit leicht zu erwärmen.

II. Die Verstärkung.

Wir stellen uns nun die Aufgabe, die auf dem Gitter der Eingangsröhre entstehende Spannungsschwankung so weit zu verstärken, daß sie bequem nachweisbar bzw. meßbar wird. Die Verstärkung kleiner, sinusförmiger Wechselspannungen mit einem transformator- oder widerstandsgekoppelten Röhrenverstärker ist eine heute in Theorie und Praxis jedermann geläufige Sache. Es war aber nicht bekannt, wieweit die Erfahrungen aus diesem Gebiet auf unsere Frage anwendbar sind. Wir haben daher für den Fall einer Spannungsschwankung von der im vorigen Abschnitt beschriebenen Form die Funktion der durch ein und zwei Stufen verstärkten Spannung berechnet, und zwar für beide Kopplungsarten. Die an anderer Stelle (l. c.) gegebenen Formeln sollen wegen ihrer Länge und Kompliziertheit hier nicht wiedergegeben, sondern nur das Ergebnis besprochen werden. Die Voraussetzungen der Rechnung waren möglichst allgemein gehalten, nur mußte die Permeabilität des Eisens im Transformator als konstant angenommen werden, um die Rechnung überhaupt möglich zu machen. Die wesentlichen Resultate werden jedoch durch diese Vereinfachung nicht berührt, wenn man von sehr großen Amplituden absieht. Es ergibt sich für den Transformatorenverstärker, daß die maximale Spannung unter sonst gleichen Bedingungen der Ladung q, die auf das erste Gitter kommt, linear proportional ist. Andererseits besteht eine starke Abhängigkeit von der Aufladezeit t_0, so zwar, daß die verstärkte Spannung mit abnehmendem t_0 wächst und für sehr kleine Werte von t_0 einem Grenzwert zustrebt*.

* Es ist demnach nicht richtig (E. Ramelet, l. c.), daß der Effekt mit wachsender Kammerspannung immer weiter anwächst.

Dieser Zustand der „Frequenzunabhängigkeit“ wird praktisch erst bei etwa $t_0 = 10^{-4}$ sec erreicht; man sieht sofort, daß sehr große Feldstärken und, da man wegen q die Kammer nicht beliebig seicht machen kann, unbequem hohe Spannungen hierfür erforderlich sind. Für größere t_0 ist die Endspannung umgekehrt proportional der Aufladezeit, so daß sie für $t_0 \to \infty$ gegen Null geht. Um einen näheren Einblick in den Vorgang zu gewinnen, betrachten wir zunächst den Verlauf der Spannung nach einmaliger Verstärkung, also am Gitter der zweiten Röhre, für den Fall unendlich kleiner Aufladezeit (Entladezeit wie früher 10^{-2} sec) (Fig. 4). Man sieht, daß das Spannungsmaximum keineswegs in unendlich kleiner Zeit erreicht wird, sondern nach einer Zeit, die offenbar von der Eigen-

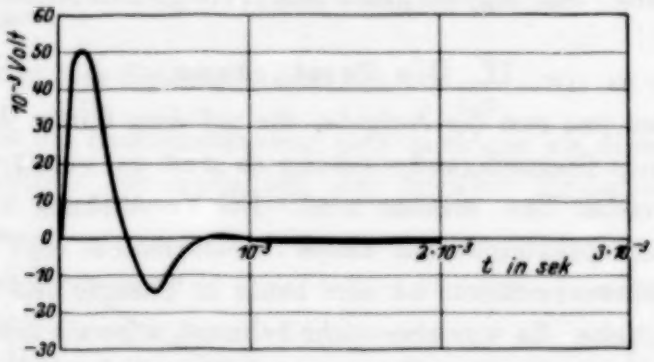


Fig. 4. Spannungsverlauf am Gitter der zweiten Röhre; Transformatorkopplung, unendlich kleine Aufladezeit.

schwingungsdauer des Transformators abhängt, wie ja überhaupt der ganze Verlauf nichts anderes zeigt als eine abklingende Schwingung. Würde man die Entladezeit auch sehr klein werden lassen, so würde der Effekt gegen Null gehen, ohne daß die Spannung am ersten Gitter deshalb wesentlich kleiner zu werden braucht (wenn nur Aufladezeit $\ll$ Entladezeit) *.

Wenn wir zu einer Aufladezeit von 10^{-3} sec übergehen (Fig. 5), wie sie in unseren Versuchen meistens verwendet wurde (d. i. $\sim$ Kammertiefe 1 cm, Kammerspannung 1000 Volt), so haben wir es jetzt mit zwei Diskontinuitäten, dem Anfang und dem Ende der Aufladung, zu tun, die sich auch im Verlauf der verstärkten Spannung deutlich erkennen lassen. Zwischen beide schiebt sich eine Art stationärer Zustand ein, primär die annähernd linear wachsende Gitterspannung, sekundär eine entsprechend konstante Spannung, die durch das horizontale Kurvenstück vor 10^{-3} sec

* Dieses Resultat kann man natürlich auf Grund einer Wechselstrombetrachtung voraussehen.

gegeben ist; für größere Aufladezeiten wird dieser annähernd horizontale Teil entsprechend länger. Der ursprüngliche, einfache Spannungsverlauf ist schon nach dieser einen Verstärkerstufe durch die Schwingung des Transformators stark verändert; nach zwei Stufen ist von jenem überhaupt nichts mehr zu erkennen und die Transformatorschwingungen beherrschen das Bild, wie Fig. 6 und 7 zeigen.

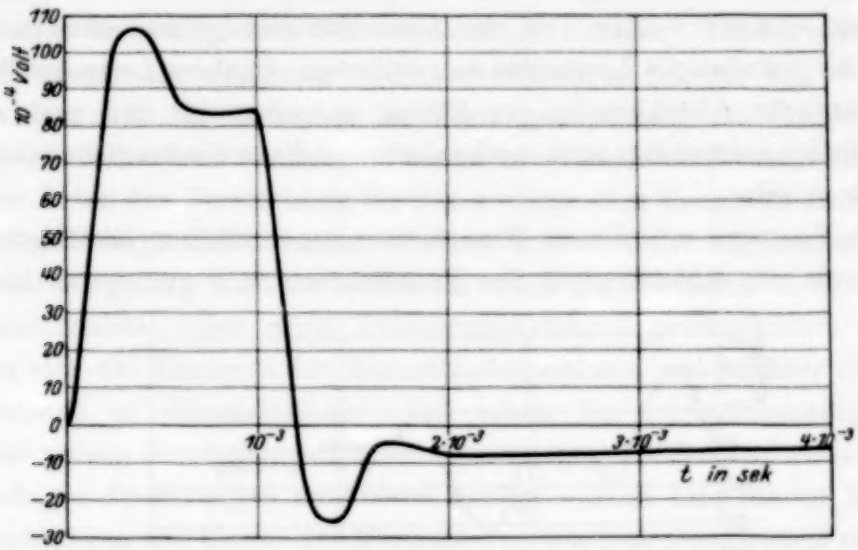


Fig. 5. Spannungsverlauf am Gitter der zweiten Röhre; Transformatorkopplung, endliche Aufladezeit.

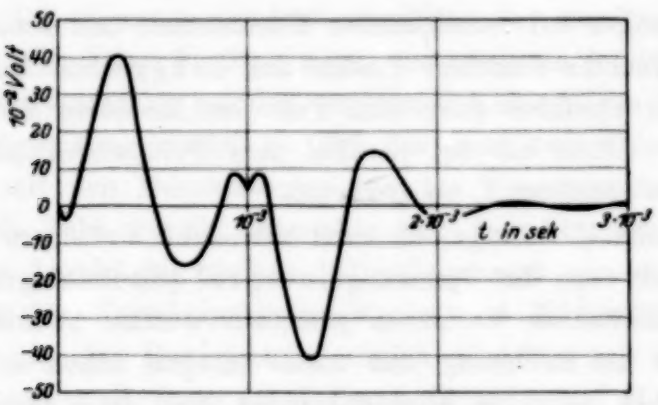


Fig. 6. Spannungsverlauf am Gitter der dritten Röhre; gleiche Transformatoren vor der zweiten und der dritten Röhre.

Nur der Endpunkt der Aufladung bei 10^{-3} sec markiert sich noch deutlich. Fig. 6, die für den Fall gleicher Transformatoren gilt, zeigt die reinere Schwingungsform und auch die größere Amplitude (Resonanz); im allgemeinen wird man verschiedene Transformatoren wählen (Fig. 7), um Rückkopplungen, die nie recht kontrollierbar sind, zu vermeiden. In

unserem 4- bis 5stufigen* Verstärker hatten wir allerdings drei gleiche Transformatoren, weil die betreffende Type gerade für die Verwendung eines Neutralisierungskondensators (Gegenkopplung) geeignet war; man wird aber meist ohne Neutralisierung auskommen, besonders, wenn man die Verstärkung der einzelnen Stufen nicht gar zu hoch treibt. Die Mittel der Einstellung sind die Wahl verschiedener Röhren und des Arbeitspunktes (Gittervorspannung). Man kann z. B. in den ersten Stufen auch auf einen weniger steilen Teil der Charakteristik gehen, ohne bei den kleinen Amplituden die Linearität zu gefährden. Saubere Leitungsführung und elektrische Abschirmung der Stufen untereinander und nach außen sind natürlich notwendig; auch mechanischer und akustischer Schutz können von Nutzen sein.

Die Versuche mit diesem Transformatorenverstärker bestätigten die oben abgeleitete Abhängigkeit des Endeffektes von q und t_0: es handelt

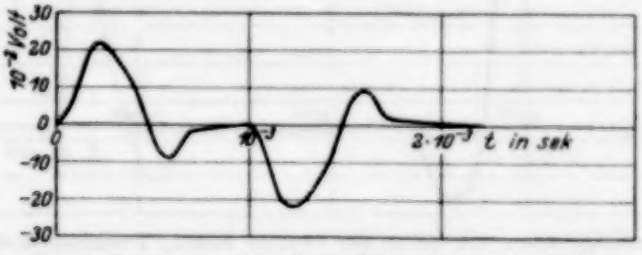


Fig. 7. Spannungsverlauf am Gitter der dritten Röhre; verschiedene Transformatoren.

sich um Messungen bei verschiedener Kammertiefe und Kammerspannung sowie um Aufnahme einzelner Punkte der Braggschen Kurve. Ferner ergab sich für Strahlen quer zum Feld bei kleineren Feldstärken ein weit größerer Effekt als bei parallel zum Feld einfallenden Strahlen, wie wegen des kleineren t_0 zu erwarten.

Es entsteht die Frage, ob man vielleicht einfachere Verhältnisse bekommt, wenn man das Spannungsintegral (Stromintegral), das etwa durch ein ballistisches Verfahren gemessen werden könnte, betrachtet. Da ergibt nun die Rechnung, daß dieses Integral schon an der zweiten Stufe und daher auch bei allen folgenden Null ist. Dementsprechend zeigt ein ballistisches Galvanometer (Schaltung siehe Abschnitt III) bei jedem α-Stoß nur ein leises Zittern, aber keinen Ausschlag. Dagegen

* Die erforderliche Röhrenzahl hängt natürlich, außer von der gewünschten Verstärkung, von der Schaltung ab; die Bemerkung Greinachers, daß wir die Sache unnötig kompliziert hätten (wir hatten in unserer ersten Anordnung 7 Röhren), wird am besten durch die Arbeit Ramelets (l. c.) widerlegt, der nicht weniger als 8 Röhren verwendet.

erhält man einen endlichen Wert, bzw. einen ballistischen Ausschlag, wenn man vorher gleichrichtet; dieses „gleichgerichtete Integral" zeigt jedoch die gleiche Abhängigkeit von t_0 wie das Spannungsmaximum, d. h. ist für große t_0 diesem annähernd umgekehrt proportional und nähert sich einem Sättigungswert für $t_0 \to 0$.

Die Abhängigkeit des Effektes von der Aufladezeit in einem noch bequem verwendbaren Spannungsbereich, die gänzliche Veränderung der Form des ursprünglichen Gitterspannungsverlaufes, die Schwierigkeiten der Messung am Ausgang sowie verschiedene schwer kontrollierbare Störungen, z. B. die Änderung der Vormagnetisierung des Transformatoreisens bei Batterieschwankungen, lassen es wünschenswert erscheinen, auch andere Arten der Verstärkung für den vorliegenden Zweck zu untersuchen. Es ist allerdings nicht richtig, wie von anderer Seite angenommen wird, daß die Kopplung mit Widerständen oder gar Drosseln ohne weiteres Proportionalität oder etwa Verzerrungsfreiheit gewährleistet. Jedoch lassen sich die Elemente der Widerstandskopplung viel leichter als Transformatoren so dimensionieren, daß schon bei verhältnismäßig großen Aufladezeiten, also mäßigen Kammerspannungen, ein Zustand erreicht wird, der obigen Forderungen annähernd genügt. Auch hier führen Analogiebetrachtungen auf Grund der Formeln der Wechselstromtechnik nicht zum Erfolg; es ist aber nicht schwer, für unsere Spannungsfunktion (s. Abschn. I) die durch eine bzw. zwei Widerstandsstufen verstärkte Spannung zu berechnen*. Den Spannungsverlauf am Gitter der zweiten und dritten Röhre zeigen Fig. 8 und 9. Man sieht, besonders an letzterer, daß auch der Widerstandsverstärker aus dem ursprünglich einseitigen Spannungsstoß eine Wechselspannung macht, so daß das Bild äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit den Darstellungen für den Transformatorenverstärker aufweist. Die Zahl der Schnittpunkte mit der Abszissenachse wächst noch mit der Anzahl der Stufen. Allerdings muß bemerkt werden, daß diese Kurven für Kopplungskondensatoren und Widerstände berechnet sind, wie sie in der Radiotechnik üblich sind**; bei entsprechender Dimensionierung, z. B. $C = 10^{-8}$ Farad, $R = 3 \cdot 10^7\ \Omega$, wie in einem von uns verwendeten Widerstandsverstärker, bekommt man annähernd formgetreue Verstärkung wenigstens des ersten Anstiegs (für Auflade-

* Ortner und Stetter, l. c.

** Auch E. Ramelet (l. c.) verwendet so kleine Kopplungselemente; dies ist unter anderem der Grund, warum er gute Verstärkung erst bei sehr hohen Kammerspannungen erhält, wie sich dies aus seiner „Sättigungskurve" ergibt. Dies gilt auch für die Drosseln.

zeiten $< 10^{-2}$ sec); im ganzen bleibt immer eine Wechselspannung, deren Zeitintegral gerade so wie beim Transformatorenverstärker Null ist. Man

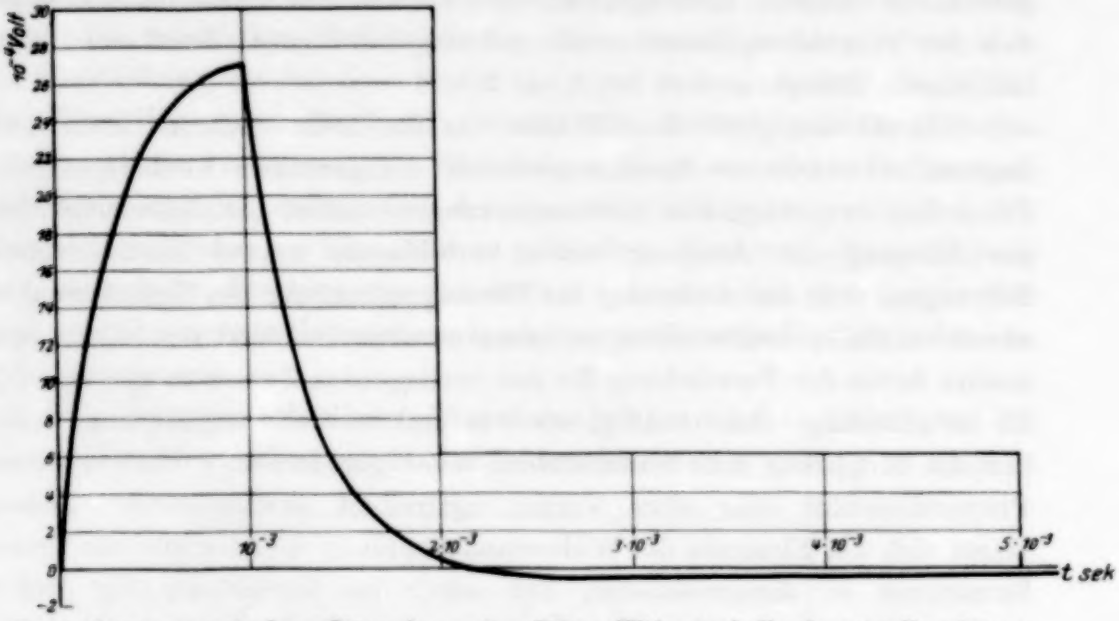


Fig. 8. Spannungsverlauf am Gitter der zweiten Röhre; Widerstands-Kondensator-Kopplung.

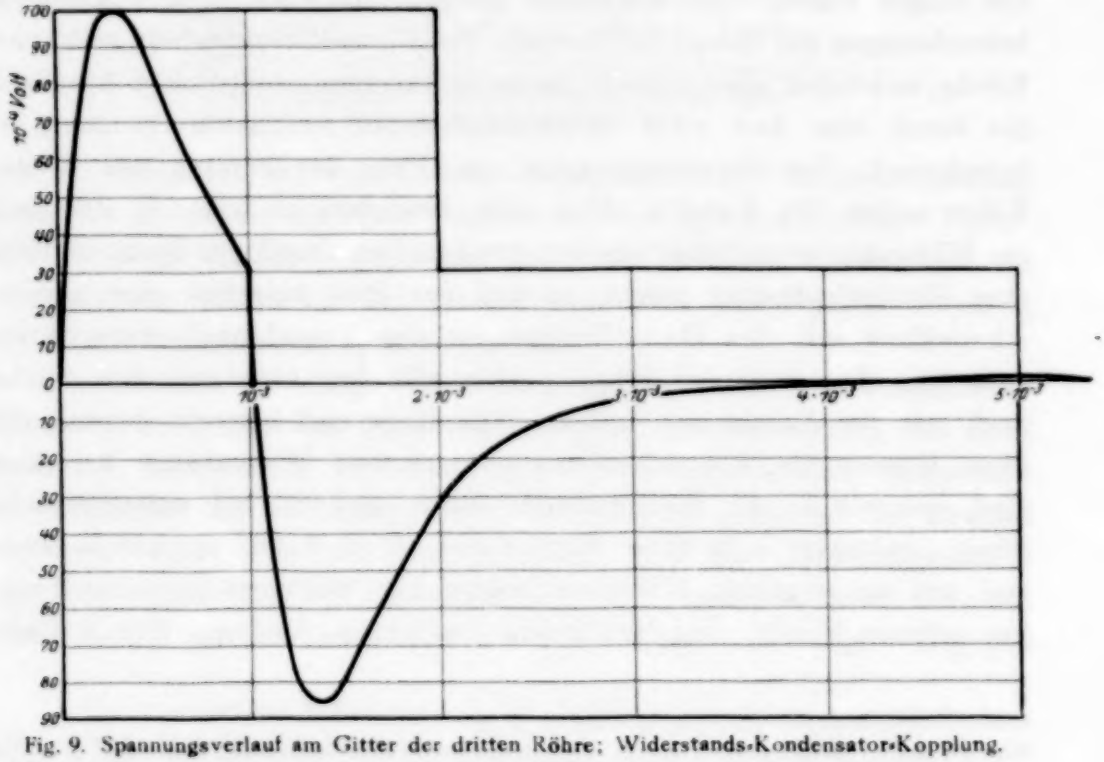


Fig. 9. Spannungsverlauf am Gitter der dritten Röhre; Widerstands-Kondensator-Kopplung.

muß also auch hier, wenn man nicht ein Instrument von sehr kleiner Einstelldauer verwendet, am Schluß gleichrichten. Das „gleichgerichtete

Integral" und ebenso das Spannungsmaximum zeigt nun eine ganz ähnliche Abhängigkeit von q und t_0 wie beim Transformatorenverstärker; nur daß man es hier eben so einrichten kann, daß schon für größere Aufladezeit die Abhängigkeit von deren Schwankungen praktisch verschwindet. Bei einem Verstärker, der langsame Stöße wiedergibt, zeigen sich natürlich auch niederfrequente Störungen aller Art, die früher nicht bemerkt wurden und meist von der Eingangsröhre herrühren. Sie waren zeitweise so beträchtlich, daß der Zeiger des in der Endröhre liegenden Milliamperemeters die Skale nach einer oder der anderen Seite verließ. Nun wäre ein langsames Wandern des Zeigers an sich nicht bedenklich, da sich die zu zählenden Stöße gut davon abheben; es wird aber bei so großen Schwankungen der Verstärker in den letzten Stufen verstellt, z. B. ganz falsche Gitterpotentiale erzeugt, so daß die Sicherheit einer derartigen Zählung sehr fraglich erscheint. Es ist übrigens bemerkenswert, daß der Verstärkungsgrad einer Wechselspannung in ganz anderer Weise von der Frequenz abhängt als der eines Stoßes von der Aufladezeit. Das Verhältnis beider hängt von dem Produckt $C.R$ (Kapazität und Gitterableitungswiderstand des Kopplungsgliedes) ab, so zwar, daß gerade für große $C.R$ (unser Fall) die Wechselspannungen vor den Stößen außerordentlich begünstigt erscheinen. Wir haben unter Zugrundelegung einer bestimmten Aufladezeit (10^{-3} sec) berechnet, welche Sinusfrequenzen den gleichen Verstärkungsgrad aufweisen und finden für kleine $C.R$ (Radiotechnik) etwa $2\pi\nu = 1000$, also jene Kreisfrequenz, die man gewöhnlich einer Stoßdauer von 10^{-3} sec für analog hält; für unseren Fall, $C.R = 3.10^{-1}$, ist dagegen schon für $2\pi\nu = 50$ der Verstärkungsgrad der gleiche wie für obige Stoßdauer! Dies mag mit ein Grund für das Überhandnehmen der Störungen in unserem Widerstandsverstärker sein.

Nun gibt es eine Kopplungsart, bei der die Verstärkung nicht nur in einem großen Bereich frequenzunabhängig, sondern auch formgetreu erfolgt. Bei dieser wird das Gitter der zweiten Röhre gegen die Anode der ersten nicht durch einen Kondensator blockiert, sondern der Spannungsabfall an der ersten Röhre wird durch eine Gitterbatterie kompensiert, bzw. etwas überkompensiert, so daß man gleich die gewünschte negative Gittervorspannung für das zweite Rohr erhält (Fig. 10). Eine Endgleichrichtung erübrigt sich natürlich bei diesem Verstärker und wenn man den inneren Gitterwiderstand der ersten Röhre groß genug hat, was bei Widerstandsschaltung zu erreichen ist, so konnte man hoffen, die Ladungsstöße mit einem Milliamperemeter im letzten Anodenkreis ohne weiteres beobachten zu können. Leider gilt für diesen Verstärker bezüglich

der Störungen dasselbe wie für die Kondensatorkopplung (s. oben); insbesondere erfordert er eine außerordentliche Konstanz der Batterien, um sich nicht dauernd vollkommen zu verstellen. Bei 2 bis 3 Stufen ist die Schaltung ohne weiteres verwendbar; unser Verstärker, der 5 bzw. 6 Stufen hatte, konnte nicht auf längere Zeit in Funktion gehalten werden. Es wurde noch eine andere Schaltung versucht, bei der keine Gitterbatterien verwendet werden, sondern einfach die Kathoden der einzelnen Röhren an verschiedene Punkte einer großen Anodenbatterie gelegt werden, wodurch sich ebenfalls die richtigen Gitter-Kathoden-Potentiale herstellen lassen (die einzelnen Heizbatterien müssen dann isoliert sein); diese Anordnung erfordert womöglich eine noch größere Konstanz der Batterien, auch ist die hohe Gesamtspannung unbequem, so daß wir auch diesen Versuch fallen lassen mußten.

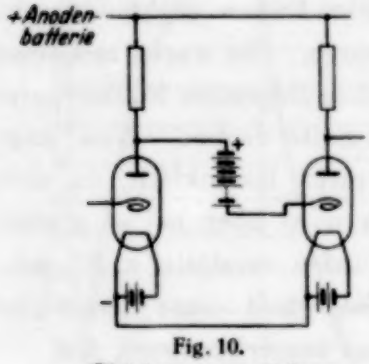


Fig. 10.
Gleichstromverstärkung.

III. Die Endröhre und das Meßinstrument.

Schaltet man in den Anodenkreis der letzten Röhre einen Lautsprecher, so hört man die einzelnen α-Stöße als Knacke; H-Strahlen geben viel schwächere Knacke und auch α-Strahlen am Anfang und Ende der Reichweite kann man noch ohne weiteres unterscheiden. Eine zahlenmäßige Angabe der Größe des einzelnen Effekts ist aber nach dem akustischen Eindruck unmöglich. Da für unsere Zwecke die Messung der Stöße ebenso wichtig ist wie die Zählung, muß eine galvanometrische Beobachtung herangezogen werden. Um nicht zu einem Oszillographen greifen zu müssen, der eine sehr hohe Eigenfrequenz haben müßte und daher ziemlich große Stromstärke verlangt — und der uns übrigens nicht zur Verfügung stand —, sucht man die Wechselspannung an der letzten Röhre irgendwie gleichzurichten. Eine reine Gleichrichtung, nach der der Stoß ballistisch gemessen werden kann, zeigt die Schaltung (Fig. 11). Sie arbeitet allerdings nur einwandfrei und unter Wahrung der Proportionalität, wenn der Kondensator tadellos und groß genug ist und wenn der Widerstand der Gleichrichterröhre gegen die übrigen Widerstände des Systems zu vernachlässigen ist. Man sieht sofort, daß dies für kleine Spannungen schwer zu verifizieren ist; diese werden auch dadurch benachteiligt, daß sich auf dem Kondensator mit der Zeit eine Gegenspannung ausbildet. Mit dieser Anordnung haben

wir seinerzeit α- und H-Strahlen gemessen und auch den Verstärkungsfaktor unserer Anordnung bestimmt *. Man könnte versuchen, den Kondensator, der nur dazu dient, den Anlaufstrom der Gleichrichterröhre vom Galvanometer abzuhalten, durch eine Kompensationsschaltung zu ersetzen. Wir haben aber diese Methode nicht weiter verfolgt, weil das ballistische Galvanometer für uns doch zu langsam arbeitete.

Wenn man nun den Wechselspannungszug nicht nur gleichrichtet, sondern auch den gleichgerichteten Stoß verlangsamt, wie dies etwa in der Audionschaltung geschieht, so kann man schon mit einem Oszillographen sehr mäßiger Eigenfrequenz, ja sogar mit einem Zeigergalvanometer die Stöße bequem registrieren. So wie in der Radiotechnik durch das Audion die modulierte Hochfrequenz in die Mittelfrequenz des hörbaren Gebietes verwandelt wird, erfolgt hier gewissermaßen eine Umwandlung der Mittel-

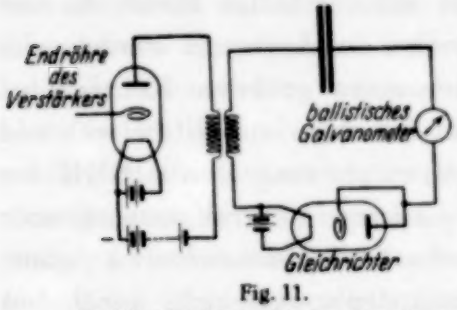


Fig. 11.
Endgleichrichtung hinter dem Ausgang des Verstärkers.

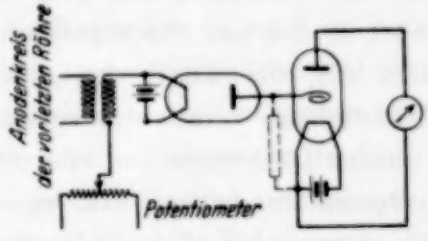


Fig. 12.
Endgleichrichtung und Verlangsamung durch Gleichrichtung vor der Ausgangsröhre.

frequenz (Verstärkerschwingung) in die Galvanometerfrequenz. Der Anstoß durch den α-Strahl entspricht hierbei der Modulation. Es ist jedoch zu bemerken, daß bei dieser einfachen Schaltung — sie besteht in praxi in der Verwendung eines sehr hohen Gitterableitungswiderstandes —, die auch von Greinacher und Ramelet (l. c.) immer verwendet wird, die lineare Proportionalität mit q, wenn sie überhaupt bis zur Endröhre vorhanden war, vollkommen zerstört werden muß; ein Umstand, der den beiden Autoren** offenbar entgangen ist. Die Wiedergabe durch das Audion,

* Da man in der Verstärkung meist so weit geht, daß man die Endröhre gerade nicht übersteuert, so ist auch dieser Faktor — das Verhältnis der ballistisch gemessenen Ladung zu der auf das erste Gitter gebrachten — bei allen ähnlichen Anordnungen ungefähr derselbe, etwa 10^9; die Angabe 10^8 in unserer ersten Notiz beruhte auf einem Irrtum.

** Daß die dort angestrebte „Homogenität" der Ausschläge nicht erreicht worden ist, kann, abgesehen von allen anderen, zum Teil schon erwähnten Störungsquellen, nicht wundernehmen, wenn man bedenkt, daß die Anordnung zwei Röhren (die erste und die letzte) mit sehr schlecht definiertem Gitterpotential enthält. Dieses Potential ist außerdem für jeden Stoß von der Vorgeschichte, also von der zeitlichen Verteilung

wie es im Radioempfänger verwendet wird, kann bekanntlich durch eine quadratische Funktion dargestellt werden; jedoch gilt diese Abhängigkeit nur für einen kleinen Amplitudenbereich und für ungedämpfte Schwingungen. In unserem Falle haben wir aber gerade die größten Amplituden an der als Audion geschalteten Röhre, von denen somit ein sehr großer Teil der Gitterstromcharakteristik bestrichen wird. Berücksichtigt man noch die starke Dämpfung, so kommt man zu einer recht komplizierten Abhängigkeit *, die übrigens weitgehend nach den einzelnen Daten des speziellen Falles sich richtet.

Da somit das Audion für messende Versuche ungeeignet ist, haben wir eine andere Schaltung der letzten Röhre versucht, die in Fig. 12 skizziert ist. Die Sekundärwindung des letzten Transformaters liegt über eine Gleichrichterröhre, deren Heizbatterie natürlich isoliert sein muß, am Gitter der Endröhre, und zwar ist dieses mit der kalten Elektrode verbunden, so daß nur die negativen Halbwellen durchgelassen werden. Es besteht nun die Möglichkeit, dem Gitter einen größeren Konsendator (z. B. 2000 cm) parallel zu schalten: man hat dann am Gitter während des ganzen Ladevorganges eine viel kleinere Spannung als die EMK des Transformators, bekäme also eine dem Spannungsintregral proportionale Ladungsmenge darauf, wenn nur der Widerstand des Gleichrichters konstant wäre. Leider trifft das für unseren Amplitudenbereich nicht annähernd zu, so daß man lieber ohne Kondensator arbeitet. Es sind dann die Ausschläge weniger bequem abzulesen, weil die Ladung ziemlich rasch wieder abfließt; dafür ist aber der Strom, der nunmehr bloß die Kapazität des Gitters aufzuladen braucht, so gering, daß ihn die Gleichrichterröhre schon bei kleinen Spannungsdifferenzen durchläßt. Auch hier wird der Schwellenwert selbstverständlich nicht Null; aber diese Schwelle, die durch die Charakteristik des Gleichrichters gegeben ist, kommt nicht in Betracht gegen jene, die dadurch entsteht, daß durch die natürlichen Schwankungen (Rauschen), die auch gleichgerichtet werden, eine negative Gegenspannung — abgesehen von der Anlaufspannung, der sich alles andere überlagert — sich ergibt, gegen die α- oder H-Stöße anlaufen müssen. Die negative Gesamtspannung, die sich so ergibt, kann so groß

der Stöße, abhängig. In diesem Sinne besagen auch die Tropfen-Eichung und die Mittelwertsversuche wenig, weil hier die zeitlichen Abstände konstant sind; die gegen den kurzen α-Stoß immerhin längere Anregung mag auch eine ausgleichende Rolle spielen. Bei der Tropfen-Eichung fällt schließlich die Abhängigkeit von t_0 vollständig heraus. Unter diesen Umständen erübrigt es sich wohl, auf die Abhängigkeit der beobachteten „Inhomogenität" von der Kammerfüllung einzugehen.

* An anderer Stelle (l. c.) eingehender behandelt.

werden, daß man den Fußpunkt der Transformatorwindung, der zweckmäßig an einem Potentiometer liegt, positiv vorspannen muß, um auf den gewünschten Teil der Charakteristik der Endröhre zu kommen.

Abgesehen von kleinen Amplituden bekommt man mit dieser Schaltung lineare Proportionalität der Ausschläge, wovon wir uns durch Eichmessungen sowohl mit künstlichen Spannungsstößen auf das Gitter der Eingangsröhre, als auch mit α-Strahlen verschiedener Restreichweite überzeugt haben. Kleine Ausschläge dagegen werden unterdrückt, ein Mangel, der übrigens — eher noch stärker — auch bei der Audionschaltung vorhanden ist. Dabei hat man bei der Registrierung durchaus nicht diesen Eindruck: die Ruhelage des Zeigers — er gibt den Ruhestrom der Endröhre an und registriert die Stöße nach der Seite kleinerer Werte — ist nämlich sehr stabil und auch der Lautsprecher zeigt fast kein Rauschen*; dennoch treten nur die Stöße in Erscheinung, die über die beschriebene Reizschwelle hinausgehen. Leider liegt die Reizschwelle noch im Bereich der *H*-Strahleneffekte: während *H*-Strahlen gegen Ende der Reichweite sehr deutlich und mit gar nicht besonders kleinen Ausschlägen angezeigt werden, ist dies für sehr lange *H*-Strahlen (also mit kleinerem Ionisationsvermögen) nicht mehr der Fall. Dabei ist die Grenze nicht sicher angebbar, weil man über die Ionisation eines *H*-Strahles längs seiner Bahn noch keine genaue Kenntnis hat und weil auch jene Reizschwelle nicht immer gleich ist. Eine Erhöhung der Verstärkung hilft nicht durchgreifend, weil dann auch die Schwelle höher steigt, wenn auch vielleicht nicht im selben Maße.

Nun ist ja kein Zweifel, daß die Grenze der Empfindlichkeit für alle derartigen Anordnungen durch die natürlichen Störungen gegeben ist; es ist aber immerhin möglich, daß wir uns durch Anwendung der Gleichrichtung in eine ungünstigere Lage begeben, als unbedingt nötig ist. Denn die Reizschwelle wird hier durch eine Summation der Einzelschwankungen (der Störung) erzeugt und Ausschläge, die unter dieser Schwelle stecken bleiben, wären vielleicht noch wahrnehmbar, wenn wir den ganzen Vorgang zeitlich aufgelöst vor uns hätten.

Die schon seit längerer Zeit vorgenommenen Zählungen von Atomtrümmern mit unseren verschiedenen Verstärkeranordnungen haben in vielen Fällen kleinere Zahlen ergeben als frühere Versuche nach der Szintillationsmethode; wir wagten aber aus den dargelegten Gründen nicht

* Für Demonstrationsversuche irgendwelcher Art ist die Schaltung sehr vorteilhaft, weil die Endröhre keine Wechselspannungen mehr enthält und die Neigung zur Selbsterregung wegfällt.

zu entscheiden, ob es sich dabei um ein Zuviel der Szintillationsmethode oder um ein Zuwenig der elektrischen Methode handelte. Wir haben daher noch einen neuen Weg eingeschlagen, durch den nicht nur die lineare Proportionalität absolut sichergestellt wird, sondern auch die Unsicherheit in der Bestimmung der Empfindlichkeitsgrenze wegfällt.

IV. Die Versuche mit der Bernsteinröhre.

Es ist schon aus früheren Bemerkungen klar, daß man eine Gleichrichtung überhaupt umgehen würde, wenn man eine Eingangsröhre hätte, deren innerer Gitterwiderstand groß genug ist, damit die Entladung langsam verläuft; bei einigermaßen formgetreuer Verstärkung wäre dann die Beobachtung mit dem Galvanometer sehr einfach. Durch den großen Gitterwiderstand bei kleinem Ionenstrom wird gleichzeitig der Bedingung genügt, daß Störungen aus der Röhre sehr vermindert werden, was wegen der formgetreuen Verstärkung, die gegen langsame Störungen sehr empfindlich ist, nötig ist. Diesen Forderungen entspricht die sogenannte Bernsteinröhre, wie sie von Siemens & Halske in ihrem Röntgendosismesser verwendet wird*. Sie wurde von K. W. Hausser, R. Jaeger und W. Vahle** angegeben und hat folgende Besonderheiten: die Gitterzuführung liegt getrennt von den übrigen Zuleitungen und die Oberflächenleitung des Glases an der Außenseite der Zuführung ist durch ein angeschmolzenes P_2O_5-Gefäß, das seinerseits mit einem Bernsteinknopf verschlossen ist, verhindert. Der so erreichbare Isolationswiderstand ist $> 10^{14}$ Ohm. Die Anodenspannung beträgt nur etwa 7 Volt, wodurch die Ionisation der Gasreste und somit auch der positive Ionenstrom zum Gitter unterdrückt wird. Es bleibt nur ein sehr kleiner Strom gleichen Vorzeichens, der vermutlich auf andere Effekte zurückzuführen ist und der sich — bei entsprechender negativer Vorspannung — nur sehr wenig mit der Gitterspannung ändert, so daß auch der innere Gitterwiderstand verhältnismäßig hoch, von der Größenordnung 10^{13} Ohm, gemacht werden kann. Wir konnten nun als (äußeren) Gitterableitungswiderstand 10^{11} Ohm nehmen, wodurch eine Entladezeit von etwa 1 sec erzielt wurde. Damit bei der kleinen Anodenspannung der Strom nicht zu klein wird — die nötige Gittervorspannung beträgt — 3 bis — 4 Volt —, ist ein Raumladegitter vorgesehen, das etwa auf dem Anodenpotential gehalten wird.

---

* Auf diese Röhre hat uns Herr Dr. Hausser gelegentlich eines Besuches in Wien aufmerksam gemacht, wofür wir ihm zu großem Danke verpflichtet sind.

** Wissensch. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **2**, 325, 1922.

Es ist mit dieser Röhre ohne weiteres möglich, einzelne α-Strahlen nachzuweisen, und zwar ohne weitere Verstärkung. Die Gitterspannungsschwankung ist (bei 1 cm Kammertiefe) einige Zehntel Millivolt. Da die Steilheit der Röhre bei den erwähnten Betriebsdaten nur klein ist, hat man Stromschwankungen von etwa 10^{-9} Amp. zu messen, was natürlich nur bei Kompensation des Ruhestromes ($\sim 10^{-5}$ Amp.) möglich ist. Ein qualitativer Nachweis gelingt sogar mit dem Spiegelgalvanometer; jedoch kommt wegen der großen Schwingungsdauer schon bei einigen Stößen pro Minute das System überhaupt nicht mehr zur Ruhe, so daß man lieber das Saitengalvanometer benutzt. Dieses hat aber bei der hier erforderlichen Empfindlichkeit (es sollen ja noch die wesentlich kleineren Ionenmengen von *H*-Strahlen gemessen werden) eine Einstelldauer, die schon der des entsprechend gedämpften Drehspuleninstrumentes nahe kommt. Das hat, außer einer Beschränkung der zählbaren Teilchenmenge, den Nachteil, daß die spontanen Schwankungen sehr störend wirken, d. h. die Ionisationsstöße heben sich schlecht von ihnen ab.

Es bleibt nämlich trotz aller Vorsichtsmaßregeln immer ein unruhiger Hintergrund, wie übrigens auch Jaeger und Kussmann*, die mit dieser Röhre Versuche gemacht haben, gefunden haben. Soweit die Störungen von der Anode und der Gittervorspannung herrühren, lassen sie sich durch sorgfältige Auswahl der verwendeten Batterien praktisch beseitigen. Zum Teil kommen sie jedoch von den Stromschwankungen in der Heizung und machen sich daher doppelt bemerkbar: einmal als Spannungsschwankung am Heizfaden, die bekanntlich wie eine Schwankung am Gitter wirkt, und dann als Temperaturschwankung und somit Änderung der Emission. Die Spannungsschwankung kann man offenbar verkleinern, wenn man den Fußpunkt der Vorspannungsbatterie nicht an das negative Ende des Fadens, sondern an seine Mitte legt (d. h. an ein an den Akkumulator geschlossenes Potentiometer). Der praktische Erfolg war nicht groß. Im übrigen bleibt außer der Verwendung von großen Elementen statt Bleisammlern, wie Jaeger und Kussmann mit einigem Erfolg versucht haben, nur die Vergrößerung der Kapazität. Hier glauben wir, anders als diese beiden Autoren, eine Besserung festgestellt zu haben: wir verwenden jetzt drei große Akkumulatoren von zusammen 250 Ah. Sehr viel erreicht man damit freilich auch nicht, vermutlich weil man, wenn es sich um statistische Schwankungen irgendwelcher Einzelprozesse in den Bleiakkumulatoren handelt, die hundertfache Kapazität brauchte, um die Störung auf ein Zehntel herunterzudrücken.

* Phys. ZS. **28**, 645, 1927.

Wir haben unter anderem sogar versucht, den Glühfaden aus einer gasgeheizten Thermosäule zu speisen: die Unruhe war dann merklich geringer, aber die langsamen Schwankungen erreichten eine solche Amplitude, daß ein Arbeiten unmöglich war. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß man mit einer elektrisch geheizten Thermosäule großer Wärmekapazität einen wirklichen Fortschritt erzielen könnte.

Das einfachste Mittel wäre natürlich die Verwendung eines Bariumfadens statt des bisher benutzten W-Drahtes. Die niedrige Stromstärke und Temperatur würden die schwierigen Bedingungen der Konstanz mit einem Schlage erleichtern. Leider ist die beschriebene Spezialröhre aber mit Bariumglühfaden derzeit nicht erhältlich.

Wenn man nun auch die Störungen nicht beseitigen kann, so besteht doch die Möglichkeit, den zeitlichen Verlauf des zu messenden Effekts zur Unterscheidung von spontanen Schwankungen heranzuziehen. Die Bildung der Ionen durch den Korpuskularstrahl erfolgt ja praktisch gleichzeitig; die Aufladung des Gitters kann also bei hoher Kammerspannung sehr rasch erfolgen. Um diesen Vorteil auszunutzen, muß man unbedingt die Einstelldauer des Galvanometers herabsetzen. Wir haben daher an die erste Röhre noch eine Verstärkerstufe angehängt, und zwar mit Widerstand und Gitterbatterie, um formgetreue Verstärkung zu erhalten. Eine Probe einer photographischen Registrierung mit dieser Anordnung zeigt Fig. 13. Der Verlauf des Stoßes ist noch immer durch die Einstelldauer des Galvanometerfadens bedingt; bei stärkerer Fadenspannung erst wird auch der obere Knick des Ausschlages scharf, aber die Ausschläge selbst ziemlich klein (Fig. 14). (Eine gewisse Verbesserung brachte ein sehr dünner Galvanometerfaden: Probe Fig. 15.) Wir haben uns daher entschlossen, noch eine dritte Röhre zu verwenden, wohl das Maximum an Röhrenzahl, das bei dieser Art der Verstärkung möglich ist, will man wirklich stabile Verhältnisse haben. Da mit dieser Anordnung schon zahlreiche Versuche gemacht wurden, soll in Fig. 16 ihr vollständiges Schaltbild gegeben werden.

Die Spannungen sind sämtlich von kleinen Anodenakkumulatoren der Steyr-Werke genommen. Ihre Kapazität ist maximal 5000 Milliamperestunden; sie sind durch Parallelwiderstände dauernd mit etwa 1 Milliamp. belastet und, wo Störinduktionen möglich sind, mit großen Kapazitäten überbrückt. Jede Röhre ist mit den zugehörigen Kopplungselementen in eine besondere Blechkiste gestellt und auch die Verbindungsleitungen sind geschützt. Die erste Stufe hat doppelten Metallschutz und ist außerdem mit den üblichen Mitteln ausgiebig gegen Erschütterungen

gesichert. Der Gitterableitungswiderstand der ersten Röhre (10^{11} Ohm) ist ein bestäubter Quarzfaden.

Die Einstellzeit des Saitengalvanometers konnte nun auf weniger als 10^{-2} sec gebracht werden und da zeigte sich, daß spontane Ausschläge von gleicher Steilheit wie die α- (oder H-)Stöße, im allgemeinen nicht

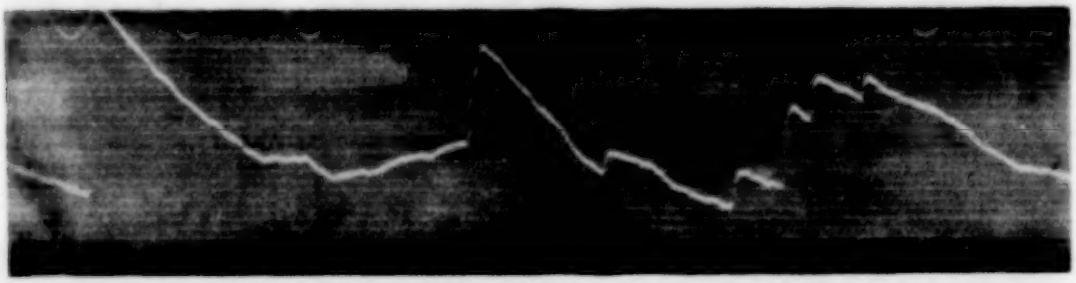


Fig. 13. Registrierung mit schwach gespanntem Galvanometerfaden (H-Strahlen, inhomogenes Bündel; links eine Verseuchungs-α).

Fig. 14. Registrierung mit stärker gespanntem Faden (H-Strahlen, inhomogenes Bündel; links eine Verseuchungs-α).

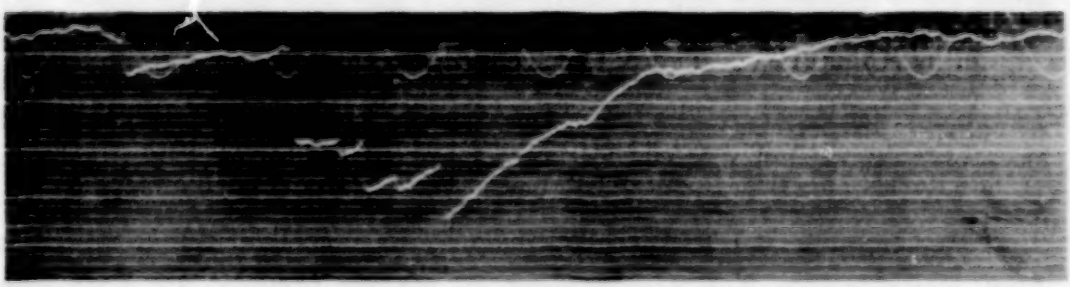


Fig. 15. Registrierung mit schwach gespanntem, sehr dünnem Faden (α- und H-Strahlen; die Ausschläge gehen hier nach unten).

vorkommen, so daß die geringe Unruhe eine einwandfreie Registrierung nicht mehr verhindern kann. Mit einer Ausnahme: wir hatten bei den Leerversuchen immer einige Ausschläge, die wir zunächst für die Folge einer kleinen Verseuchung hielten; die Ausschläge blieben jedoch auch bei vollkommen feldfreier Kammer, und zwar waren es etwa fünf in der

Minute, alle mit gleichem Vorzeichen, einer positiven Gitteraufladung entsprechend. Der Größe und auch dem Charakter nach waren sie α- oder H-Stößen vollkommen ähnlich. Wir können diesen Effekt nicht mit Sicherheit deuten; unzweifelhaft erscheint uns, daß er aus der Röhre kommt und seine Ursache sind vielleicht Gaseruptionen aus den Elektroden, am ehesten aus dem Glühfaden. Man weiß ja, daß der Druck in einer solchen Röhre ein dynamisches Gleichgewicht zwischen absorbiertem und entweichendem Gas darstellt; daß diese Vorgänge, wenigstens der letztere — negative Ausschläge kommen wohl vor, sind aber viel weniger steil — so grob diskontinuierlich verlaufen, wäre allerdings neu, hätte

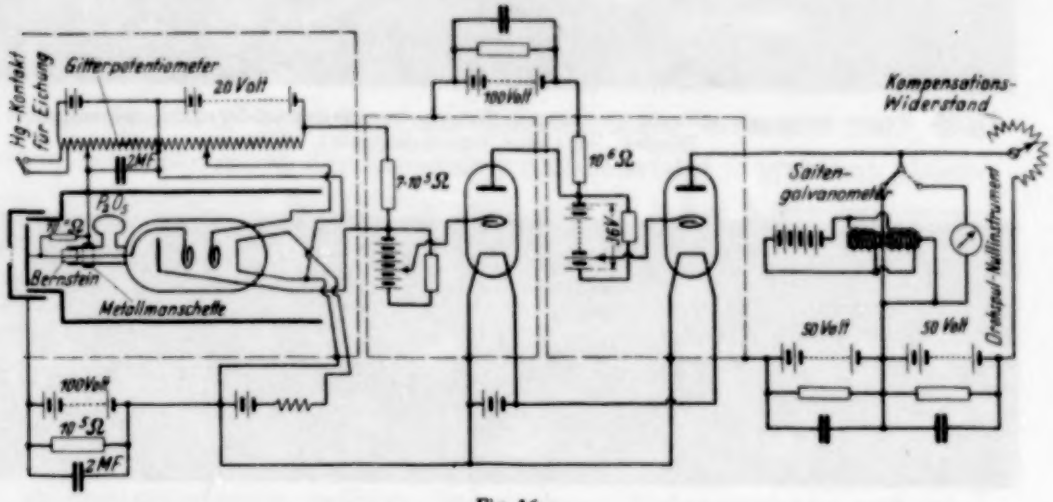


Fig. 16.

aber bei früheren Versuchen auch nicht bemerkt werden können. [Die Ladung ist dabei von der Größenordnung 10^4 Ionen, es müssen also, selbst wenn alle Moleküle vorangeregt wären (die Annahme der Voranregung ist wegen der kleinen Anodenspannung nötig), mindestens 10^8 Moleküle für den Prozeß auf einmal zur Verfügung stehen, wegen der Unwahrscheinlichkeit der obigen Voraussetzung aber eher um Größenordnungen mehr.]

Praktisch ist der Effekt glücklicherweise ohne Bedeutung, weil man bloß eine negative Kammerspannung zu wählen braucht, um Verwechslungen mit dieser Störung auszuschließen.

Was nun die Anwendung der Methode betrifft, so wurden auch hier Versuche mit Atomtrümmern, großenteils von E. A. W. Schmidt, ausgeführt, die zum Teil zu wesentlichen Diskrepanzen mit früheren Versuchen nach der Szintillationsmethode führten. Um diese Unterschiede aufzuklären, wurden nun von einem von uns gemeinsam mit E. A. W. Schmidt systematische Versuche an natürlichen H-Strahlen unternommen, die noch

nicht abgeschlossen werden konnten. Wir hoffen jedoch demnächst darüber berichten zu können.

Hier soll nur noch als Beispiel für die Verwendung der Anordnung ein Eichversuch mit α-Strahlen von RaC beschrieben werden, dessen Resultate nicht ohne Interesse sind. Ein Bündel von α-Strahlen, durch zwei Blenden nahezu parallel begrenzt (maximaler Öffnungswinkel 5°), tritt mit einer Restreichweite von 5,35 cm (reduziert auf 0° und Normaldruck) durch eine dünne Verschlußfolie in die Ionisationskammer ein, deren Tiefe 1 cm beträgt und an der eine Spannung von etwa 100 Volt liegt. Die Teilchendichte ist ziemlich groß gewählt; der Faden des Galvanometers ist daher fast nie in der Ruhelage, was aber die Meßbarkeit

Fig. 17. Registrierung eines homogenen α-Strahlenbündels von RaC.

der Ausschläge kaum beeinträchtigt. Eine Probe des Registrierstreifens gibt Fig. 17, die Darstellung der Stoßgrößenstatistik die Fig. 18.

Bei der Messung der Ausschlagsgrößen wurde auf ganze Millimeter ab- und aufgerundet (auf dem Registrierstreifen ist 1 Skalenteil = 2 mm). Die Werte drängen sich eng um die Größe 17 mm zusammen, ein zweites kleines Maximum befindet sich bei 34 mm, offenbar durch zufällige Koinzidenz von je zwei Stößen erzeugt, ja es wurden sogar zwei Ausschläge zu 50 und 52 mm registriert (in der Figur nicht mehr enthalten), offenbar Dreifachstöße (51 mm!). Die immerhin merkliche Zahl von ganz kleinen Ausschlägen (1 und 2 mm) sind nicht ganz sicher erklärt, dürften aber wenigstens zum Teil von (wahrscheinlich sekundären) β-Strahlen herrühren, die wegen ihres Zickzackweges in der Kammer eine diesem Ausschlag entsprechende Ionenmenge schon gelegentlich erzeugen können. Die Streuung der Ausschlagsgrößen der α-Strahlen ist nun keineswegs besonders groß, wie dies Greinacher-Ramelet bei ihren Versuchen feststellen mußten, und kann durch die Unruhe des Fadens* sowohl, als

* Dieser unruhige Hintergrund ist zweifellos auch bei Greinachers Apparatur vorhanden, wenn auch die ruhige Nullinie einen anderen Anschein erweckt. Durch

auch durch die damit verminderte Meßgenauigkeit des einzelnen Ausschlags ohne weiteres erklärt werden. (Die Genauigkeit des Mittelwertes ist natürlich wesentlich größer.) A. Piccard und E. Stahel haben kürzlich* auf Grund der Resultate von Greinacher-Ramelet die möglichen außerhalb des Verstärkers liegenden Ursachen für jene große Streuung diskutiert und mit Recht als völlig unzureichend für eine so große Schwankung gefunden. Daß aber die Ursachen dafür in jener Zählanordnung

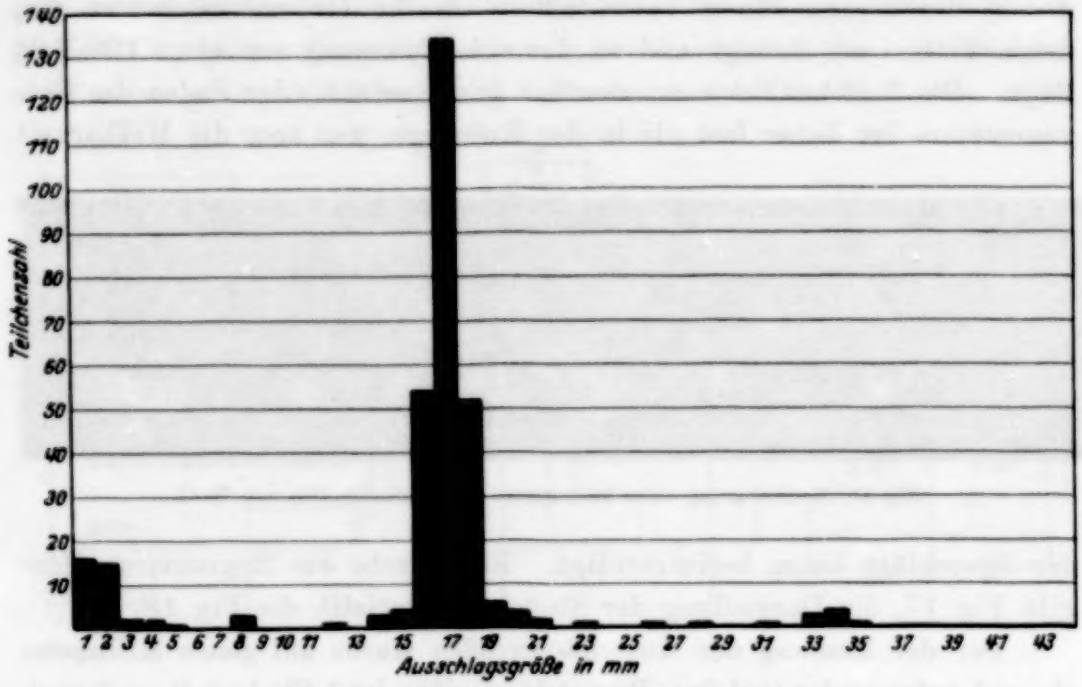


Fig. 18. Stoßgrößenverteilung beim RaC-Versuch.

ziemlich zahlreich sind, so daß das Fehlen der Schwankung viel merkwürdiger wäre als ihr Vorhandensein, darauf wurde in dieser Abhandlung gelegentlich hingewiesen, ebenso darauf, daß der in Greinachers Erwiderung (Phys. Ber. l. c.) wieder angezogene Tropfenversuch nicht stichhaltig ist.

Der beschriebene RaC-Versuch gestattet nun noch eine Folgerung. Man kann die Apparatur nämlich auch absolut eichen, indem man eine be-

---

seine Schaltung, besonders durch das Audion in der letzten Stufe, werden nämlich die kleinen Schwankungen unterdrückt, so daß sie nicht in Erscheinung treten können, sie werden dadurch aber natürlich nicht beseitigt. Irgend eine kleine Schwankung aber, über die sich ein α-Stoß lagert, wird dadurch mit über die Reizschwelle gehoben und kommt dann mit verschiedener Größe und verschiedenem Vorzeichen zum Ausdruck.

* Phys. Ber. **10**, 321, 1929; die Originalabhandlung Helv. Phys. Acta **1**, 437, 1928 ist uns leider nicht zugänglich.

stimmte Spannungsänderung auf das erste Gitter bringt. Kennt man noch die Kapazität des Gitters samt Kammerelektrode, so kann man leicht die Ionenmenge berechnen, die ein einzelner α-Strahl auf seinem Wege durch die Kammer erzeugt hat. Wir haben durch zwei Influenzierungsversuche und zwei Versuche nach der Methode der Kondensatorentladung die Kapazität bestimmt (sie war 13,1 cm) und die Spannungsschwankung durch Kurzschluß eines kleinen Teiles des Gitterpotentiometers bewirkt*. In Fig. 19 sei noch eine kleine Probe dieser Empfindlichkeitsbestimmung wiedergegeben, wie wir sie jetzt vor jedem Versuch machen, so daß die erzeugten Ionenmengen jedesmal absolut angegeben werden können. Übrigens kann man auf die gleiche Weise die Proportionalität prüfen: sie erwies sich als vollkommen linear, wie nicht anders zu erwarten.

Der Vergleich der so bestimmten Ionenmenge mit der aus den Tabellen in Meyer-Schweidler, Radioaktivität S. 628 zu entnehmenden Zahl,

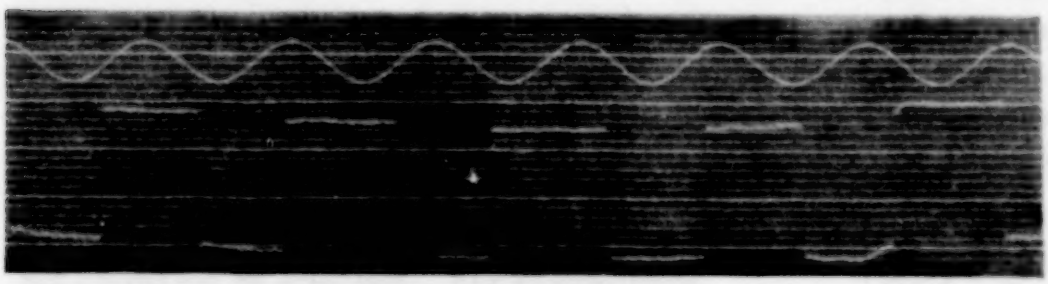


Fig. 19. Empfindlichkeitseichung.

ergab Übereinstimmung auf etwa 1 %. Die Fehlergrenze ist wegen der Ungenauigkeiten, die in die Kapazitätsbestimmung, die Bestimmung der Kammertiefe sowie die Messung der Ausschlagsgrößen eingehen, auf etwa ± 3 % zu veranschlagen. Immerhin bestätigt der Versuch die Richtigkeit des von Hess und Lawson für die Zahl der α-Teilchen aus Ra angegebenen Wertes gegenüber anderen, wesentlich kleineren Zahlen, da ja jener Wert der Berechnung der erwähnten Tabellen zugrunde liegt. Übrigens ist H. Ziegert (l. c.) in einer vor einiger Zeit im Institut von G. Hoffmann ausgeführten Arbeit auf prinzipiell ähnliche Weise zu dem gleichen Resultat gekommen**.

Man mag die Anordnung, die ja in ihrer letzten Form schon für recht genaue, quantitative Messungen geeignet ist, in Anlehnung an

* Der Widerstand von $10^{11}\,\Omega$ ist dann natürlich kurzgeschlossen.

** Den gleichen Wert finden auch H. J. J. Braddick und H. M. Cave, Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 367, 1928. Eine Präzisionsbestimmung mit unserer Apparatur haben wir vorläufig verschieben müssen.

ähnliche Bezeichnungen (Röhrengalvanometer, Röhrenvoltmeter) Röhrenelektrometer nennen; von anderen Elektrometern unterscheidet sie der relativ noch immer kleine Ableitungswiderstand ($10^{11}\,\Omega$), ein Nachteil, der durch die viel raschere Einstellung ausgeglichen wird. Sie erfüllt eben die Funktion eines Elektrometers für rasche Aufladungen.

Den Firmen Radiowerk E. Schrack und Siemens & Halske sagen wir für gelegentliche Überlassung von Hilfsmitteln auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

Wien, Inst. f. Radiumforschung u. II. Physikal. Inst., Februar 1929.

Die Abhängigkeit der piezoelektrischen Konstante bei Quarz von der Temperatur.

Von **A. Andreeff, V. Fréedericksz** und **I. Kazarnowsky** in Leningrad.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1929.)

Es wurde die Temperaturabhängigkeit des piezoelektrischen Moduls d_{11} bei Quarz im Temperaturintervall von 15 bis 500° C gemessen. Dabei wurde die Methode der elektrischen Schwingungen angewandt. Das Ergebnis der Messungen ist, daß der Modul d_{11} nur wenig von der Temperatur abhängt, was den Beobachtungen nach der elektrostatischen Methode widerspricht. Die piezoelektrischen Schwingungen der untersuchten Quarzplatte konnte man bis an die Temperatur 575° C verfolgen.

Die Abhängigkeit der piezoelektrischen Konstante bei Quarz wurde schon öfters untersucht; da aber die angewandte Methode dabei immer eine elektrostatische war, so wurde nicht die richtige Konstante berechnet, sondern eine Zahl, die von der für verschiedene Temperaturen sehr verschiedenen Leitfähigkeit des Kristalls abhängen muß. Deshalb haben wir versucht, diese Konstante für verschiedene Temperaturen mit Hilfe elektrischer Schwingungen zu ermitteln. Für Zimmertemperaturen wurde eine derartige Methode von I. Kobzareff* ausgearbeitet; im wesentlichen besteht sie darin, daß man eine Selbstinduktion N, eine Kapazität K und einen Widerstand S mißt, die hintereinander geschaltet dem schwingenden Quarz äquivalent sind.

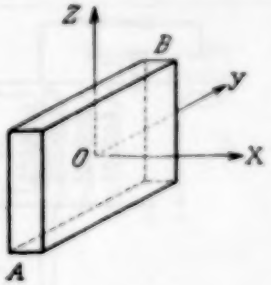


Fig. 1.

Sei AOB eine Quarzplatte (Fig. 1); OZ die Richtung der optischen Achse, OX einer elektrischen Achse; die Schwingungen sollen in der OY-Richtung stattfinden. Seien weiter X, Y, Z die Halbwerte der Dimensionen der Platte in der Richtung der x-Achse, der y-Achse und z-Achse. Wir bezeichnen nach Voigt den in Betracht kommenden Elastizitätsmodul durch s_{11}, den piezoelektrischen Modul durch d_{11} und den von Laue** eingeführten Reibungskoeffizienten durch β. Die

---

* Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit in der ZS. f. angew. Phys. Moskau 1929.

** M. v. Laue, ZS. f. Phys. **34**, 355, 1925.

Größen S, N und K lassen sich aus s_{11}, d_{11}, β, X, Y, Z und der Eigenschwingungszahl ω_0 des Quarzes folgendermaßen berechnen*:

$$S = \frac{\pi^2}{16}\frac{\beta}{d_{11}^2}\frac{X}{YZ},$$

$$N = \frac{\pi^2}{16}\frac{s_{11}}{d_{11}^2\,\omega_0^2}\frac{X}{YZ},$$

$$K = \frac{16}{\pi^2}\frac{d_{11}^2}{s_{11}}\frac{YZ}{X}.$$

Hieraus folgt

$$d_{11} = \frac{\pi}{4}\sqrt{\frac{\beta}{S}\frac{X}{YZ}}. \qquad (1)$$

Zur Bestimmung von S, N und K haben wir das beigefügte Schema (Fig. 2) gebraucht.

A und B stellen zwei Schwingungskreise dar, deren eventuelle Schwebungen mit Hilfe eines Lautsprechers und eines Frequenzmessers Fm gemessen werden können.

Die oszillierende Quarzplatte Q befindet sich im Resonatorkreis, der aus einer Selbstinduktion L, einer Kapazität C und einem Widerstand R gebildet wird. Ein Röhrenvoltmeter DG dient zur Messung der Spannung an den beiden Klemmen des Kondensators C oder Q. Unmittelbar gemessen werden folgende Größen: zunächst die Resonanzkurve des Resonatorkreises für eine Frequenz ω, die sich nur wenig von der Eigenfrequenz des Quarzes ω_0 unterscheidet; diese Resonanzkurve hat eine wohl bekannte Form (Fig. 3a); aus dieser Kurve berechnet man die Dämpfung $\varphi_1 = \omega C R$ des Resonatorkreises. Sodann bestimmt man die Resonanzkurve des Resonatorkreises für die Frequenz des Generators ω_0. In

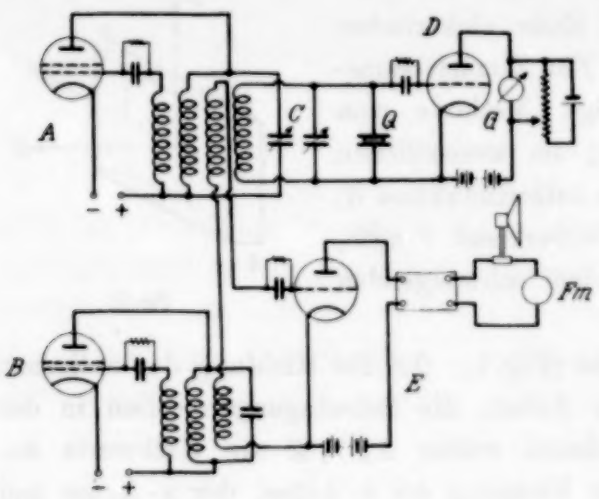


Fig. 2.

* Vgl. auch P. Vigoureux, Phil. Mag. **6**, 1140, 1920. Vgl. auch I. Kobzareff, l. c.

diesem Falle hat die Resonanzkurve die Form* der Fig. 3b; diese Kurve, deren mittlerer Teil auch in Fig. 4 wiedergegeben ist, ge-

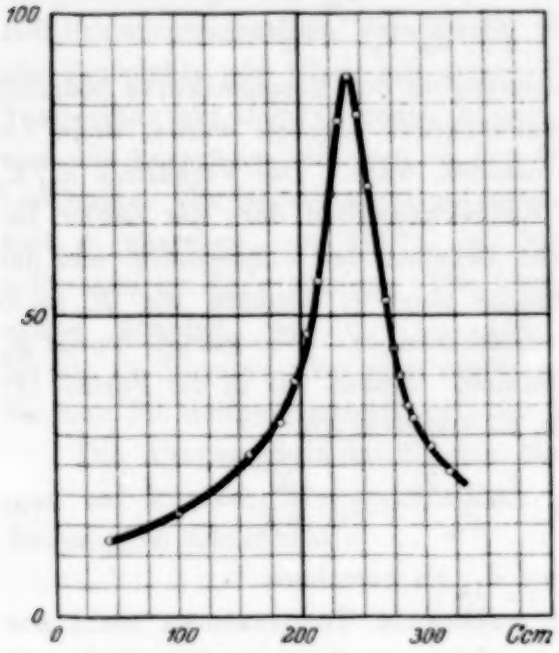


Fig. 3a.

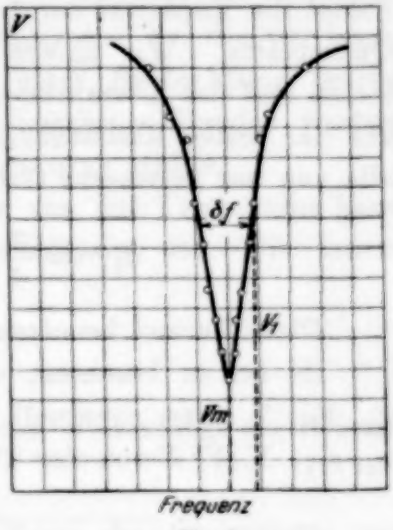


Fig. 4.

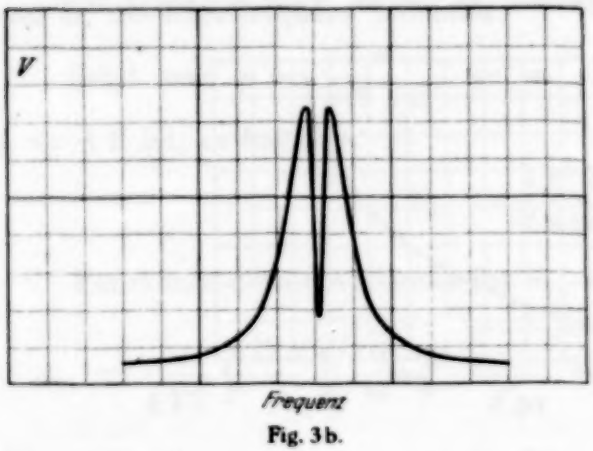


Fig. 3b.

stattet nach einer von Dye** beschriebenen Methode die Dämpfung φ_2 des Quarzes zu berechnen; die Beziehung zwischen β und φ_2 ist durch

$$\beta = \frac{s_{11}\varphi_2}{\omega_0}$$

* I. Cady, Proc. Inst. Radio Eng. **10**, 83—114, Nr. 2, 1922.

** I. Dye, Proc. Phys. Soc. London **38**, 399—458, 1926. Mit Hilfe der Resonanzkurve (Fig. 4) wird eine Reihe von Schwingungsdifferenzen δf und entsprechenden Spannungen V_1 bestimmt; aus dieser Reihe wird dann die Dämpfung φ_2 berechnet.

gegeben. Andererseits erlaubt diese Kurve auch den äquivalenten Widerstand S zu bestimmen. Nach Dye haben wir

$$\left(1+\frac{K_1}{K^2}\right)^2 S = \frac{1}{\varphi_1 C \omega_0}\,\frac{V_m}{V_0 - V_m},$$

wo V_m den kleinsten Wert der Spannung in der Resonanzkurve bedeutet und V_0 den größten Wert der Resonanzkurve ergeben würde, wenn die Einwirkung des Quarzes nicht vorhanden wäre. Das Verhältnis K_1/K_2 stellt ein von Dye eingeführtes Korrektionsglied dar; der Zähler bedeutet die Kapazität der Luftschicht zwischen der Kondensator- und der Quarzplatte. Wie unsere Vorversuche zeigten, konnten wir $K_1 = 0$ setzen und das Korrektionsglied vernachlässigen. Wie gesagt, wurde φ_1 aus der ersten Resonanzkurve bestimmt. Setzen wir in die Formel (1) alle von uns gemessene Größen ein, so erhalten wir:

$$d_{11} = \frac{\pi}{4}\sqrt{\varphi_1 \varphi_2 \frac{V_0 - V_m}{V_m}\, C s_{11}\, \frac{X}{YZ}}. \qquad (2)$$

Diese Formel benutzen wir, um d_{11} zu berechnen.

Es ist zu beachten, daß für wachsende Temperaturen nicht nur φ_2, V_m, V_0 oder, eventuell, auch φ_1 sich verändern, sondern daß auch ω_0, s_{11}, X, Y, Z von der Temperatur in hohem Maße abhängig sind.

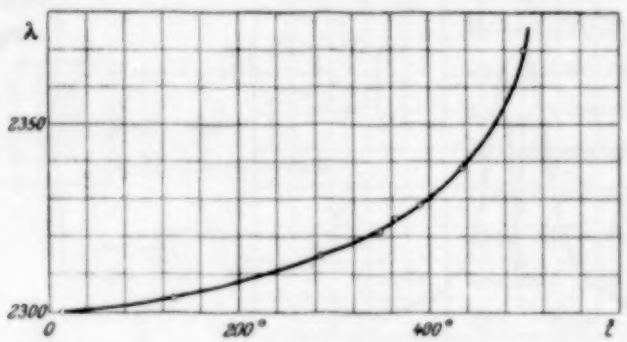


Fig. 5.

Die Temperaturabhängigkeit von ω_0 wurde durch die unmittelbare Messung der Eigenfrequenz der Quarzplatte bestimmt. Das Resultat ist in Fig. 5 enthalten.

Wie man sieht, entspricht die kritische Temperatur der Umwandlung der Modifikation α in die Modifikation β, d. h. 575° C einem relativ sehr großen Wert der Eigenfrequenz. Die Zunahme von ω_0 mit steigender Temperatur verläuft bis etwa 350 bis 400° C verhältnismäßig langsam, weiter aber viel schneller, und diese Tatsache bereitet große Schwierigkeiten zur Aufnahme der zweiten Resonanzkurve. Denn die Breite der

Resonanzkurve beträgt nur etwa 100 Schwingungszahlen, und man ersieht aus der Kurve der Fig. 5, daß in der Nähe von 500° C eine Temperatursteigerung von 1° C das Resonanzmaximum auch um etwa 100 Schwingungszahlen verschieben muß. Bei dieser Temperatur muß also der elektrische Ofen, mit dessen Hilfe der Quarz geheizt wird, die Temperatur auf 0,05° C genau halten. Für noch höhere Temperaturen sind die Ansprüche, die man an den Ofen stellt, selbstverständlich noch viel höher. Es ist uns nicht gelungen, in vollem Maße diese Schwierigkeit zu umgehen; von 350° C ab konnten wir nur einzelne Beobachachtungen zu Ende bringen. Die höchste Temperatur, bei der wir beobachten konnten, war 500° C. Die Dauer einer Beobachtung betrug 10 bis 15 Minuten, aber man mußte manchmal mehrere Stunden warten, bis man die nötige Beständigkeit der Resonanzkurve erhielt.

Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Temperatur kann man auf folgende Weise berechnen. Vernachlässigt man die innere Reibung, so erhält man:

$$\mu s_{11} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2 \omega_0^2},$$

wo μ die Dichte des Kristalls, λ die akustische Wellenlänge im Kristall und ω_0 die Kreisfrequenz bedeuten.

Setzt man $\mu = \frac{m}{8XYZ}$, wo m die Masse der Quarzplatte und $\lambda = 4Y$ ist, so hat man

$$S_{11} = \frac{4\pi^2 XZ}{2m\omega_0^2 Y}. \tag{3}$$

Führt man diesen Ausdruck für S_{11} in (2) ein, so erhält man für d_{11}

$$d_{11} = \frac{\pi}{4\sqrt{2}} \frac{X}{Y} \frac{2\pi}{\omega_0} \sqrt{\frac{10^7}{m}} \sqrt{\frac{V_0 - V_m}{V_m} \varphi_1 \varphi_2 C} \text{ (cm, Amp., Ohm, sec).}$$

Man sieht, daß der Ausdehnungskoeffizient nicht in Betracht zu ziehen ist, weil die Temperaturausdehnung in den Richtungen X und Y (d. h. in beiden Fällen senkrecht zur optischen Achse) dieselbe ist; m ist von der Temperatur unabhängig. V_0, V_m, φ_1, φ_2, C werden für jede Temperatur für sich gemessen, also kommt es nur auf die Veränderung von ω_0 an. Es sei noch bemerkt, daß die Messung von ω und die Anwendung der Formel (3) uns eine Methode gibt, direkt den Modul s_{11} zu bestimmen; sonst wird dieser Modul in Verbindungen mit anderen Elastizitätsmoduln ermittelt.

Tabelle 1 gibt das Resultat einer Reihe von Messungen für Zimmertemperatur wieder.

Tabelle 1.

Quarzplatte: $X = 0{,}25\,\text{cm}$, $Y = 1{,}00\,\text{cm}$, $Z = 0{,}50\,\text{cm}$.
$\omega_0 = 7{,}97 \cdot 10^5$, $t = 15^0$ C.

φ_1	$\varphi_2 \cdot 10^4$	$d_{11} \cdot 10^{10}$
0,0203	1,49	2,24
0,0142	1,28	2,10
0,0106	2,32	2,19
0,0131	2,32	2,10
0,0304	1,67	2,22
0,0313	1,69	2,17
0,0356	1,27	2,17

Der Mittelwert für d_{11} beträgt

$$d_{11} = 2{,}17 \cdot 10^{-10} \text{ (cm, Amp., Ohm, sec).}$$

Nach Voigt ist $d_{11} = 2{,}15 \cdot 10^{-10}$.

Die Tabelle zeigt, daß die einzelnen Messungen vom Mittelwerte um etwa 3 % abweichen. Steht also die Resonanzkurve fest, d. h. bewirkt eine eventuelle Unkonstanz der Temperatur im elektrischen Ofen keine Verschiebung der Kurve, so kann man auch für höhere Temperaturen denselben Grad der Genauigkeit erwarten.

Das Ergebnis der Messungen ist in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2.

t^0 C	φ_1	$\varphi_2 \cdot 10^4$	$d_{11} \cdot 10^{10}$	t^0 C	φ_1	$\varphi_2 \cdot 10^4$	$d_{11} \cdot 10^{10}$
132°	0,0291	1,39	2,04	337°	0,0300	3,09	1,91
135	0,0311	1,02	2,17	360	0,0353	3,90	2,08
145	0,0364	0,77	2,16	390	0,0565	3,23	1,82
148	0,0282	1,16	2,14	436	0,0306	2,46	1,84
284	0,0300	1,41	1,86	500	0,0292	3,83	1,77
286	0,0293	1,61	2,03				

Man sieht, daß mit wachsender Temperatur der piezoelektrische Modul d_{11} nur wenig abnimmt. Die Veränderung beträgt für das Temperaturintervall 15 bis 500° C etwa 17 %; da der Beobachtungsfehler höchstens auf 5 % geschätzt wird, so kann vorläufig nur eine reale Veränderung von ungefähr 12 % für die berechnete Größe festgestellt werden. Ob diese Veränderung tatsächlich eine reine Temperaturveränderung des Moduls d_{11} darstellt, ist indessen immer noch fraglich, und es sind neue Messungen im Gange, die die Frage aufklären sollen.

Immerhin ist die gefundene Temperaturabhängigkeit eine ganz andere, wie die nach der elektrostatischen Methode beobachtete. So

findet G. Dawson* zum Beispiel, daß d_{11} schon für $t = 460^0$ C sehr klein wird.

Von 500° C ab und höher könnte man keine Resonanzkurven aufnehmen; das charakteristische Klingen der oszillierenden Quarzplatte konnte man jedoch bis an die Umwandlungstemperatur deutlich wahrnehmen. Für noch höhere Temperaturen ist es uns trotz mehrerer Versuche nicht gelungen, den Quarz zum Schwingen zu bringen; letzteres ist wohl zu erwarten.

Leningrad, Physiko-Technisches Reichslaboratorium, Februar 1929.

* G. Dawson, Phys. Rev. **29**, 532, 1927.

Die Nachleuchtdauern der J_2-, K_2-, Na_2- und Na-Resonanzstrahlung.

Von **Hans-Hermann Hupfeld** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1929.)

Mit einem elektrooptischen Phosphoroskop sind die Nachleuchtdauern der Bandenresonanzstrahlung des Jod-, Kalium-, und Natriumdampfes sowie die der *D*-Linienfluoreszenz des Natriums gemessen worden. Die so direkt gemessenen Zeiten stehen in bester Übereinstimmung zu den Ergebnissen verschiedener anderer Autoren. Sämtliche Nachleuchtdauern sind von der Größenordnung 10^{-8} sec.

Zur direkten Messung der mittleren Nachleuchtdauer einer bestimmten Spektrallinie als der Zeit, die zwischen dem Augenblick der Erregung von Molekülen oder Atomen zur Emission einer solchen und dem Augenblick verstreicht, in dem die Intensität des emittierten Lichtes auf den e-ten Bruchteil — bei Annahme eines exponentiellen Intensitätsabfalles — gesunken ist, stand bisher allein die von W. Wien* und seinen Schülern ausgearbeitete Kanalstrahlenmethode zur Verfügung. Alle anderen Versuche, die Nachleuchtdauer zu bestimmen, begnügen sich entweder mit einer mehr oder minder rohen Schätzung oder liefern erst nach Rechnungen auf Grund quantentheoretischer Überlegungen aus dem Experiment die gesuchte Größe. Selbstverständlich handelt es sich hier nur um die Leuchtdauern solcher Spektrallinien bzw. „Verweilzeiten" des Leuchtelektrons in einem angeregten Zustand, von dem diejenigen Linien ausgehen, die durch den spontanen Übergang aus einem energiereicheren in einen energieärmeren Zustand zustande kommen. Denn diesen ist jedenfalls in grober Annäherung die Größenordnung $t = 10^{-8}$ sec, das ist der klassische Wert, der aus der Strahlungsdämpfung für ein quasi-elastisch gebundenes Elektron im sichtbaren Spektralgebiet folgt, eigen, während t für die komplizierteren Emissionsvorgänge, wie bei der Phosphoreszenz und allen den Erscheinungen, die in der Reabsorption, im Vorhandensein metastabiler Zustände und dergleichen ihren Grund haben, nach den bekannten phosphoroskopischen Methoden bis zu kürzestens 10^{-6} sec hinab gemessen werden kann. Derartige Phosphoroskope sind von Wood** sowie Wawilow und Lewschin*** konstruiert worden.

---

* W. Wien, Handb. d. Experimentalphysik **14**, 732, 1927.
** R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. **99**, 366, 1921.
*** S. I. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **35**, 920, 1926.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Versuche, die Nachleuchtdauern der Jod-, Kalium- und Natriumbandenresonanzstrahlung, die den zweiatomigen Molekülen zukommt, und die der *D*-Linienresonanzstrahlung des Natriumatoms mit dem vor kurzem auf Veranlassung von P. Pringsheim von Gaviola* entwickelten elektrooptischen Phosphoroskop (Fluorometer) zu messen, beschrieben werden. Dieses Fluorometer ist im Prinzip ein Becquerel-Phosphoroskop, dessen rotierende Scheiben durch Kerr-Zellen die zwischen gekreuzten Nicols stehen, ersetzt sind und durch ein an die Kerr-Kondensatoren angelegtes hochfrequentes Wechselfeld zu intermittierender Doppelbrechung gebracht werden. Da die durch die molekulare Orientierung der Flüssigkeit im Kerr-Kondensator in dem elektrischen Felde bedingte Trägheit des Kerr-Effektes kleiner als 10^{-9} sec für das hier

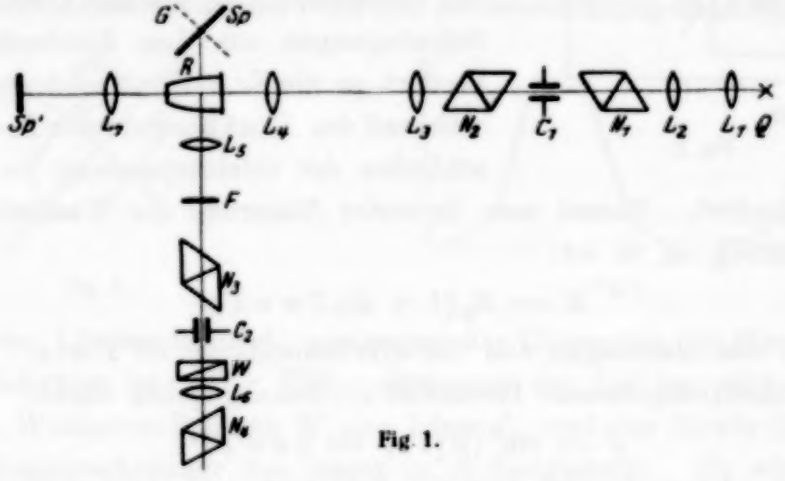


Fig. 1.

benutzte Nitrobenzol ist, kann man mit dieser Anordnung Nachleuchtdauern bis zu 10^{-9} sec mit 10 bis 20 % Genauigkeit messen.

In Fig. 1 ist der optische Teil des Gaviolaschen Fluorometers dargestellt. Das von der Lichtquelle Q kommende Licht — für die J_2-, Na_2- und K_2-Bandenresonanzstrahlung wurde eine gewöhnliche Kohlenbogenlampe benutzt — wird durch die Linsen L_1 und L_2 auf die mit Nitrobenzol gefüllte Kerr-Zelle C_1 konzentriert, nachdem es vom Nicol N_1 in linear polarisiertes Licht mit einer um 45° gegen die Feldrichtung in C_1 geneigten Schwingungsebene verwandelt worden ist. Das gegen N_1 gekreuzte Nicol N_2 läßt dann also nur beim Anlegen einer die Doppelbrechung des Nitrobenzols im Kondensator bewirkenden elektrischen Spannung E an C_1 Licht hindurch, das von den Linsen L_3 und L_4 in das den Dampf enthaltende Gefäß R — die Resonanzlampe — oder auf den

* E Gaviola, Ann. d. Phys. **81**, 681, 1926; ZS. f. Phys. **42**, 853, 1927.

Spiegel *Sp* geleitet wird. Die Spannung liefert dabei die Holbornsche* Kurzwellensende-Anordnung (siehe Fig. 2) in Form hochfrequenter Schwingungen. Diesen Schwingungen war eine Gleichspannung vom Betrage der Spitzenspannung des Wechselstromes überlagert, die ebenfalls von der Anodenbatterie abgenommen wurde. Der Vorteil dieser Spaltung ist im einzelnen schon von Gaviola (l. c.) besprochen worden. Es erwies sich dabei als günstig, die Kerr-Zellen in den Anodenkreis zu legen, um den nötigen Wert der Spannungsamplitude bei geeigneter Abstimmung von Anoden- und Gitterkreis zu erhalten. Die Gleichspannung wurde über die Drosselspule *D*, die das Übertreten der Schwingungen aus dem Anodenkreis verhindert, an die Kerr-Kondensatoren geführt, während der Blockkondensator *B* das Kurzschließen der Gleichspannung im Anodenkreis verhindert. Nimmt man in erster Näherung die Wechselspannung als sinusförmig an, so ist:

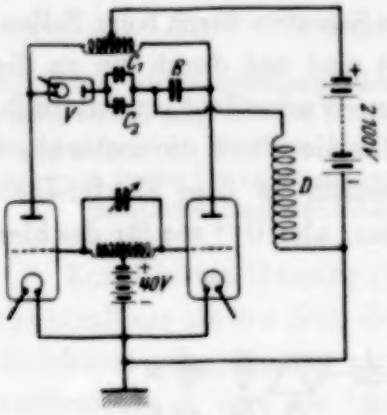


Fig. 2.

$$E = E_0(1 + \sin 2\pi n T).$$

n war bei den Messungen von der Größenordnung 10^7 Hertz. Die vom Nicol N_2 hindurchgelassene Intensität ist dann gegeben durch:

$$J = \sin^2(p\,[1 + \sin 2\pi n T]^2).$$

Hierin ist p durch das Quadrat der Feldstärke, die in dem Kondensator herrscht, die Kerr-Konstante des Nitrobenzols, die ihrerseits Funktion der Wellenlänge des benutzten Lichtes ist, und einen von der Dimensionierung des Kondensators der Kerr-Zelle abhängigen Proportionalitätsfaktor gegeben. p wird beim Anlegen der Spannung E_0 an den Kondensator als Drehwinkel an einem Martensschen Polarisationsphotometer gemessen. Es ist nämlich, wenn Licht der Intensität 1 das Nicol N_1 (siehe Fig. 3) linear polarisiert verläßt, dann in der Kerr-Zelle in elliptisch polarisiertes verwandelt wird und nun durch die Kalkspatplatte des Photometers die in Richtung der beiden Ellipsenachsen schwingenden Komponenten a und b getrennt werden, $tg\,\alpha = a/b$, wenn α der Drehwinkel des Photometernicols N_p ist, bei dem beide Gesichtshälften des Photometers gleich hell erscheinen. Andererseits gilt für die Umwandlung linear polarisierten Lichtes in elliptisch polarisiertes durch Doppelbrechung:

* F. Holborn, ZS. f. Phys. **6**, 328, 1921.

$b = \sin p$ und $a = \cos p$. Mithin ist $\alpha = p$. Daraus folgt sofort, daß $p = \alpha = 22{,}5^0$ gewählt werden muß, um einen zeitlichen Verlauf der das Resonanzgefäß oder den Spiegel treffenden intermittierenden Intensität, so wie Fig. 4 ihn zeigt, zu erhalten. Es soll nämlich in dem Augenblick, in dem die Spannung an den Kerr-Kondensatoren ihren größten Wert hat, auch der größte Wert der Lichtintensität J von N_3 hindurchgelassen werden. Folglich ist die Bedingung $J = 1 = \sin^2 4p$ zu erfüllen, woraus $p = \pi/8$ folgt. Das vom Spiegel zeitlos reflektierte bzw. vom fluoreszierenden Gase mit einer durch die mittlere Abklingungszeit t bedingten Verzögerung reemittierte Licht fällt dann nach Passieren der Linse L_5 und des Nicols N_3 auf die mit C_1 in gleicher Phase der elektrischen Schwingung schwingende Kerr-Zelle C_2. Das Filter F von der Farbe des Fluorenszenzlichtes wird nur bei Beobachtung des am Spiegel Sp

Fig. 3.

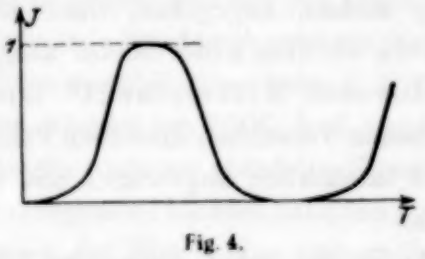


Fig. 4.

reflektierten Lichtes benutzt, was wegen der Dispersion des Kerr-Effektes von Wichtigkeit ist. Der Elliptizitätsgrad des Lichtes wird dann mit Hilfe des Wollaston-Prismas W, der Linse L_6 und des Nicols N_4 als Maß für die Nachleuchtdauer des Gases in R festgestellt. Es wird hierbei einmal Sp in den Strahlengang geschoben und der entsprechende Drehwinkel an N_4 ermittelt, für den beide vom Wollaston-Prisma gelieferten Bilder gleich hell sind, dann geschieht dasselbe mit der Resonanzlampe R. Sp und R sind dazu auf einem verschiebbaren Doppelreiter montiert. Die Differenz beider Winkel ergibt zusammen mit der vorher aufgenommenen Eichkurve des Fluorometers direkt die Nachleuchtdauer t des betreffenden Gases. Es wird, wie Fig. 1 zeigt, senkrecht zur Primärstrahlrichtung beobachtet, da es sich hier ausschließlich um Messungen an Volumenfluoreszenz (bzw. Strahlresonanz) handelt, während früher bei den Gaviolaschen Arbeiten über die Nachleuchtdauern fluoreszierender Farbstoffe allein Oberflächenfluoreszenz beobachtet wurde, weshalb die Sekundärstrahlrichtung möglichst spitz zu der Primärstrahlrichtung gewählt werden mußte. Die Eichkurve wird derart gewonnen, daß an die Stelle des Spiegels Sp die planparallele Glasplatte G (in Fig. 1 gestrichelt), die das von L_4 kommende Licht über die Linse L_7 zu dem verschiebbaren Spiegel Sp' durchläßt,

gesetzt wird. Das an Sp' reflektierte Licht wird dann von G nach L_5 geworfen. Auf diese Weise wird der Lichtweg um eine Strecke a, die durch Verschieben von Sp' beliebig verändert werden kann, verlängert, was einer Zeit $t = a/c$ (c = Lichtgeschwindigkeit), in der das elektrische Feld um einen bestimmten Wert verändert ist, entspricht. Die zu diesen a-Werten gehörenden Elliptizitätsgrade werden gemessen, und so die verschiedenen Zeiten t als Funktion der Elliptizität des C_2 verlassenden Lichtes bestimmt. Wegen näherer Einzelheiten, insbesondere der Übereinstimmung des eben besprochenen t und der Nachleuchtdauer der Resonanzstrahlung sei auf die Arbeiten von Gaviola (l. c.) verwiesen.

Es sei an dieser Stelle noch darauf aufmerksam gemacht, daß die hier beschriebene Anordnung ursprünglich von P. Pringsheim zur Messung der Lichtgeschwindigkeit längs Strecken, die im Laboratorium zur Verfügung stehen, angegeben, dann aber im Laufe der Entwicklung von Gaviola zu dem Fluorometer ausgebaut worden ist. Inzwischen haben Karolus und Mittelstaedt* ihrerseits unabhängig von den hier beschriebenen Versuchen dieselben Prinzipien zur Messung der Lichtgeschwindigkeit tatsächlich angewandt und sehr genaue Ergebnisse damit erzielen können.

Außer den schon bekannten Eigenarten dieses elektrooptischen Phosphoroskops war die Lichtschwäche der Resonanzfluoreszenz eine der Hauptschwierigkeiten bei den Messungen, zumal die Anwendung einer photographischen oder photoelektrischen Methode statt der visuellen Beobachtung als ungeeignet erschien. Deshalb wurde auf die Anordnung der Linsenoptik besondere Sorgfalt gelegt, und auch die den Kerr-Zellen zugeführte Spannung sehr hoch gewählt, da dann der als Blende für den Strahlengang wirkende Kondensator für die zu $p = 22{,}5^0$ gehörende Feldstärke (etwa 50000 bis 60000 Volt/cm) einen größeren Plattenabstand erhält. E_0 betrug dabei 1900 Volt. Daß hier E_0 kleiner ist als die Klemmspannung der Batterie (2100 Volt), liegt an deren innerem Widerstand, der sich bei der für die Schwingungserzeugung notwendigen Stromentnahme von 200 mA derartig bemerkbar macht. Die Durchschlagsfestigkeit des verwandten Nitrobenzols liegt nahe an dem angegebenen Wert der Feldstärke, so daß man sich durch Vorlegen eines kleinen Ventilrohres V, das einen Sättigungsstrom von 10 mA besaß, vor die Zellen oder durch sorgfältiges Abschmirgeln der Kondensatorplatten von Zeit zu Zeit von Durchschlägen, die die Zelle zerstören, schützen muß.

---

* A. Karolus und O. E. Mittelstaedt, Phys. ZS. **29**, 698, 1928.

Für die Erscheinung der Bandenresonanz ist es charakteristisch, daß Einstrahlung einer scharfen Spektrallinie im Fluoreszenzlicht eine ganze Serie von Linien zur Folge hat, wobei dank der Wärmebewegung der Moleküle auch Glieder mit kleinerer Wellenlänge als der der Primärlinie, sogenannte „antistokessche" Glieder, auftreten können. Bei Erregung mit weißem Licht, wie in den hier vorliegenden Fällen, dürfte der Vorgang analog sein, nur daß jetzt eine große Zahl enger Spektralgebiete je eine solche Resonanzserie bedingen, deren Gesamtheit dann die Bandenfluoreszenz ergeben. Es war daher nötig zu prüfen, ob infolge der spektralen Verschiedenheit von erregendem und reemittiertem Licht wegen der Dispersion des Kerr-Effektes nicht systematische Fehler beim Messen mit dem Fluorometer mit eingehen. Denn der schon erwähnte p-Wert ist, da in ihm die Kerr-Konstante enthalten ist, der Wellenlänge des benutzten Lichtes umgekehrt proportional, so daß er immer nur für ein enges Spektralgebiet den Wert 22,5° hat. Hierfür wurde bei den Messungen dasjenige des Schwerpunktes des Fluoreszenzlichtes gewählt, also beim J_2 Grüngelb (Gebiet um 5600 Å.-E.), beim Na_2 Grün (Gebiet um 5200 Å.-E.) und beim K_2 Rot (Gebiet um 6600 Å.-E). Für die anderen ebenfalls Fluoreszenz erregenden Spektralgebiete des weißen erregenden Lichtes hat dann p andere Werte, und demnach die Intensitätskurve der Fig. 3 eine andere Gestalt. Für ein kurzwelligeres nimmt die Intensitätskurve die Gestalt der in Fig. 5 mit A bezeichneten Kurve an, während für ein langwelligeres Gebiet die Kurve B folgt. Diese Kurven sind einfach durch Einsetzen anderer p-Werte in die obige Gleichung für die Intensität J, nämlich $p = 29°$ und $p = 16°$ gewonnen. Es ist nun von vornherein nicht zu übersehen, ob dadurch nicht eine andere als die wahre Nachleuchtdauer der fluoreszierenden Substanz vorgetäuscht wird, denn die Hauptbedingung für das einwandfreie Arbeiten der ganzen Anordnung wie eines jeden Bequerel-Phosphoroskopes ist, daß die erregenden Lichtblitze zeitlich so aufeinanderfolgen, daß zwischen ihnen die Reemission praktisch vollkommen beendet ist. Bei Annahme eines exponentiellen Reemissionsverlaufes kommt nämlich die Intensitätskurve des Fluoreszenzlichtes durch die Summierung über alle die Flächen, die von den einzelnen Flächenelementen $J.dt$ der primären Intensitätskurve ihren Ausgang nehmen und mit wachsender Zeit nach einer e-Funktion abnehmen, zustande. Diese Summierung ergibt aber, je nach der Form der primären Intensitätskurve, verschiedene Werte der Kurve des Fluoreszenzlichtes, von der anderer-

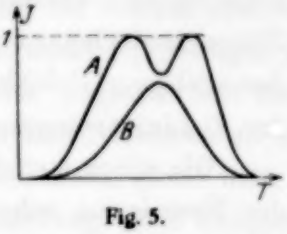


Fig. 5.

seits wieder der durch W und N_4 gemessene Elliptizitätsgrad des untersuchten Lichtes in gewissen Grenzen abhängt. Durch Ändern des Plattenabstandes im Kerr-Kondensator der Zelle C_1, was einer Änderung des p-Wertes entspricht, konnte diese Frage geprüft werden. Zu diesem Zwecke wurde anstatt des Resonanzgefäßes R ein kleiner Trog mit einer stark fluoreszierenden Uraninlösung gesetzt und gesehen, ob deren Nachleuchtdauer durch eine Änderung des zeitlichen Verlaufes der erregenden Lichtblitze verschieden gemessen würde. Innerhalb des hier allein vorkommenden Intervalles von p-Werten zeigen nun die Messungen keine die Genauigkeitsgrenzen übersteigenden Abweichungen voneinander. Auch die Durchrechnung eines Beispiels unter der Annahme eines sinusförmigen Wechselstromverlaufes und exponentiell abklingender Reemissionsstrahlung (nähere Einzelheiten über die Art dieser Rechnung siehe Gaviola, l. c.) ergibt erst bei einer ganz extremen Wahl von p eine Abweichung von 20 % vom angenommenen Wert der Abklingungszeit. Damit dürfte dieser Einwand gegen die Fluorometermessung erledigt sein. Außerdem ist bei den Resonanzspektren der hier behandelten Gase der spektrale Unterschied zwischen erregendem und reemittiertem Licht relativ gering. Auch setzt sich die wirklich gemessene Abklingungszeit bei der J_2-, Na_2- und K_2-Bandenresonanz aus der Fülle aller derer für die einzelnen Linien, die verschieden sein können, zusammen, so daß diese Zeit nur das Mittel aus der Übereinanderlagerung dieser vielen Nachleuchtdauern darstellt. Wegen der völligen Gleichheit von erregendem und reemittiertem Licht ist bei der D-Linienresonanz diese ganze Betrachtung überflüssig.

Die schon mehrfach erwähnte Annahme eines exponentiellen Verlaufes der Reemission scheint neuerdings, nach früheren Zweifeln W. Wiens, durch eine Arbeit von Port* jedenfalls für den Emissionsverlauf bei Kanalstrahlen wieder sichergestellt zu sein.

Das zur Aufnahme des Jods dienende Gefäß R hatte die bekannte Rayleighsche Hornform, die unter allen Gefäßformen ein Minimum von Streulicht in der zur Primärstrahlrichtung senkrechten Beobachtungsrichtung aufweist. Insbesondere wurde die Freiheit von Streulicht durch Leerversuche festgestellt. An der Eintrittsstelle des erregenden Lichtes ist ein Planglas aufgekittet. Außerdem war das ganze Rohr bis auf Eintritts- und Beobachtungsfenster noch schwarz gestrichen. Das Jod wurde im Vakuum überdestilliert und die Messungen dann bei Zimmertemperatur (17° C) durchgeführt. Wegen der schon erwähnten geringen, zur Beobach-

* I. Port, Ann. d. Phys. 87, 581, 1928.

tung gelangenden Intensität erwies es sich als praktisch, die ersten orientierenden Messungen ohne das Nicol N_4 zu machen. Bei einer beliebigen Frequenz des die Kerr-Zellen steuernden Wechselstromes sind dann die beiden zu vergleichenden Bilder, die das Wollastonprisma von dem im allgemeinen elliptisch polarisierten Licht erzeugt, ungleich hell. Ändert man nun die Frequenz durch Ändern der Kapazität oder der Selbstinduktion des Schwingungskreises, wobei selbstverständlich auch jedesmal wieder die Kerr-Zellen auf ihren richtigen p-Wert eingestellt werden müssen, so lange, bis das Licht in C_2 in annähernd zirkular schwingendes verwandelt wird, so sind auch die beiden vom Wollastonprisma erzeugten Bilder gleich hell. Zu diesem Zwecke wurden Sätze verschiedener Selbstinduktionsspulen hergestellt und diese Spulen dann nacheinander in die beiden Schwingungskreise der Senderöhren eingeschaltet, bis die Gleichheit der Bilder ungefähr erreicht war. Auch durch Ändern der Entfernungen C_1 und C_2 kann man den Elliptizitätsgrad des beobachteten Lichtes ändern. Jedoch sind die Frequenzänderungen bequemer. Außerdem ist darauf zu achten, daß immer die elektrische Schwingungsdauer groß sein muß gegen die Abklingungszeit der Fluoreszenzstrahlung, damit die von einem Lichtblitz herrührende Reemission sich nicht mit der durch den nächsten hervorgerufenen überlagert. Die Feineinstellung auf gleiche Helligkeit mit dem Nicol N_4 ist dann bei der hier vorliegenden Intensität bei weitem genauer, weil jetzt die Schwächung durch das analysierende Nicol N_4 geringer ist als ohne diese Maßnahme. Denn wenn beide Bilder ungleich hell sind, wird durch N_4 das hellere stark geschwächt, um es dem dunkleren gleichzumachen. Sind dagegen beide Bilder schon von vornherein gleich hell, so gelangen auch größere Intensitäten beider zur Beobachtung. Die Frequenz des benutzten Wechselstromes, die einmal schon bei der für jede neue Einstellung nötige Aufnahme der Eichkurve eingeht, wurde zur Kontrolle noch mit einem Lecherschen Drahtsystem ermittelt. Bei den Messungen an J_2 betrug die Wellenlänge der elektrischen Schwingungen 18 m, bei denen am K_2, Na_2 und Na 23,6 m.

Eine für das Jod erhaltene Meßreihe zeigt die Tabelle 1. δ_{J_2} bedeutet darin den Drehwinkel des Nicols N_4 von seiner Nullstellung (Dunkelheit, wenn an C_2 keine Spannung liegt) bis zur Stelle gleicher Helligkeit der beiden vom Fluoreszenzlicht herrührenden Bilder, δ_{Sp} den entsprechenden Winkel für das am Spiegel Sp reflektierte Licht. Die untereinander verschiedenen Werte einer Vertikalreihe sind außer durch die Beobachtungsgenauigkeit wesentlich durch die kleinen Frequenzänderungen der elektrischen Schwingungen infolge Erwärmung des Nitrobenzols beim

Betriebe der Zellen und einer gleichzeitigen Verringerung der Kerr-Konstanten bedingt. Es wurden deshalb eine große Zahl solcher Meßreihen, zwischen denen genügend Zeit zur Abkühlung des Nitrobenzols verstrich,

Tabelle 1.

δ_{J_2}	δ_{Sp}	Differenz $\Delta\,\delta$
47°	59°	12°
48	60	12
46,5	56	9,5
47	58	11
46	59	13
47	58	11
45,5	57,5	12
46	55,5	9,5
46	59	13
45	56	11
47	58	11
46	57	11
	Mittel	11,3 ± 0,3

aufgenommen und mit dem hieraus folgenden Wert für $\Delta\delta$ in die Eichkurve (Fig. 6) eingegangen. Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der aus den verschiedenen Meßreihen gemittelten $\Delta\delta$-Werte. Der Wert für die mittlere Nachleuchtdauer der Jodbandenresonanz folgt daraus zu $t = 1 \cdot 10^{-8}$ sec. Die Fehlergrenzen sind unter Berücksichtigung der der Eichkurve anhaftenden Fehler $\pm 1 \cdot 10^{-9}$ sec.

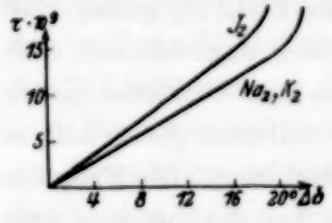


Fig. 6.

Dieser Wert kommt dem von Stern und Volmer* berechneten ($t = 2 \cdot 10^{-8}$ sec) ziemlich nahe. Jedoch erscheinen die dort gemachten Annahmen über den Wirkungsradius der angeregten J_2-Moleküle und die Zahl der auslöschenden Stöße heute recht anfechtbar, so daß eher umgekehrt aus dem direkt gefundenen Wert für t diese bei Stern und Volmer unsicheren Werte zu ermitteln wären, sofern auch noch der Halbwertsdruck für die Auslöschung der Fluoreszenz richtig bestimmt würde**.

Tabelle 2.

Meßreihe:	I.	II.	III.	IV.	V.
Mittelwert $\Delta\delta$	11,3°	11,0°	11,5°	11,2°	11,6°

* O. Stern und M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.
** P. Pringsheim, Naturwiss. **16**, 131, 1928.

Aus Absorptionsmessungen von Füchtbauer* an der Jodbande bei $\lambda = 5461$ Å.-E., denen die Übergangswahrscheinlichkeit B für den Absorptionsakt zu entnehmen ist, hat Tolman** die Übergangswahrscheinlichkeit A für die Emission dieser Bande nach der von Einstein gegebenen Beziehung:

$$A = \frac{8\pi h}{\lambda^3} \cdot B$$

berechnet. Der reziproke Wert von A gibt dann die Lebensdauer des angeregten Zustandes an, wenn von diesem nur ein Übergang zu einem tieferen Energieniveau möglich wäre. Tatsächlich sind aber eine sehr große Zahl von Übergängen möglich, so daß die berechnete mittlere Lebensdauer $t = 3 \cdot 10^{-3}$ sec, die ja eigentlich mit der Nachleuchtdauer identisch sein sollte, durchaus nicht mit einer direkt gemessenen Abklingungszeit übereinzustimmen braucht. Denn selbst, wenn die Übergangswahrscheinlichkeiten für sämtliche Energiesprünge von dem angeregten Niveau gleich sein würden, erschiene doch z. B. für 100 mögliche Übergänge die Lebensdauer um 10^{+2} mal kürzer. Indessen ist der Unterschied zwischen $3 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-8}$ sec zu groß, um allein dadurch erklärt zu werden. Es ist aber zu bedenken, daß zur Erreichung des einen bestimmten Zustandes, dessen Lebensdauer berechnet werden soll, durch die Absorption der Linie 5461 aus der Gesamtzahl der vorhandenen Moleküle nur eine bestimmte Menge, die sich gerade in einem scharf definierten Anfangszustand befindet, in Frage kommt. Infolge der sehr nahe benachbarten Energieniveaus der Molekülrotationen kann diese Zahl sehr klein sein, und ist es sogar sicher, wenn die Absorption der erregenden Linie gerade von einem relativ hohen Energieniveau der Molekülrotation ausgeht, da ein solches bei vorgegebener Temperatur nur von wenigen Molekülen erreicht wird. Jedenfalls ist sie völlig unbekannt und kann nicht einfach aus dem Joddampfdruck bestimmt, d. h. der Gesamtzahl der vorhandenen Moleküle gleichgesetzt werden. Damit scheint die Möglichkeit der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit B aus dem Verlauf des Absorptionskoeffizienten in der Absorptionslinie, wie Füchtbauer dies tut, in diesem Fall schwerlich einzusehen, so daß auch die Umrechnung auf die Übergangswahrscheinlichkeit A der Emission und der Verweilzeit des Leuchtelektrons im angeregten Zustand zu falschen Ergebnissen führen dürfte.

---

* Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 322. 1920.

** R. C. Tolman, Phys. Rev. **23**, 693, 1924.

Eine Temperatur- bzw. Druckabhängigkeit der Nachleuchtdauer des Jods konnte zwischen 8° und 30° C, trotzdem sich der Dampfdruck in diesem Gebiet um mehr als das Vierfache ändert, überraschenderweise nicht festgestellt werden, obwohl man in Analogie zu der miteinander übereinstimmenden Änderung der Nachleuchtdauer und der Ausbeute an Fluoreszenzlicht bei Farbstofflösungen eine durchaus meßbare Abhängigkeit erwarten sollte. Messungen über diese Grenze hinaus waren wegen der dann zu gering werdenden Intensität des Fluoreszenzlichtes nicht möglich. Auf jeden Fall bereitet dies Ergebnis der Anschauung, daß eine Abnahme der Fluoreszenzhelligkeit durch Dampfdruckerhöhung, also infolge vermehrter Stoßwirkung der Moleküle untereinander, auch mit einer merklichen Verkleinerung der Abklingzeit verknüpft sein soll, weil die emittierenden Moleküle jetzt häufiger gestört werden, einige Schwierigkeiten. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Temperatur (C):	8°	17°	30°
$\Delta\delta$	11,2°	11,3°	11,5°

Als Gefäß *R* zur Aufnahme von Kalium und Natrium diente wieder ein solches von Hornform. Für Kalium war es aus Hartglas (Jenaer Verbrennungsglas) hergestellt, weil sonst bei höheren Temperaturen das aus gewöhnlichem Thüringer Glas freigemachte Natrium mit seinen Resonanzbanden ebenfalls in der Fluoreszenz auftritt. Da jetzt das Aufkitten eines Eintrittsfensters für die erregende Strahlung der hohen Versuchstemperatur wegen (über 300° C) nicht möglich war, waren die Resonanzgefäße aus einem Stück gefertigt, wobei auf möglichst schlierenfreie und ebene Ausbildung der Eintrittsstelle besondere Sorgfalt gelegt wurde. Fig. 7 zeigt eines dieser Gefäße. Das in das Ansatzrohr *A* hineingeworfene vorgereinigte Natrium oder Kalium wurde dann im Vakuum in das ebenfalls gereinigte Horn hinüberdestilliert. Dann wurde das Ansatzrohr vom Horn, und dieses von der Pumpe abgeschmolzen und das Horn in den elektrischen Heizofen gesteckt. Dieser Ofen war so gewickelt, daß infolge eines kleinen Temperaturgefälles sich das Metall am hinteren Ende des Hornes kondensierte, so daß Eintritts- und Beobachtungsfenster frei von Metallniederschlägen blieben.

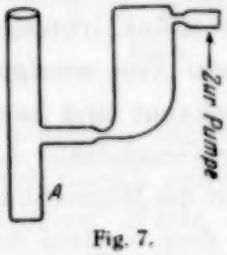


Fig. 7.

Die Messungen an der roten K_2-Bandenresonanzstrahlung wurden bei 320 bis 330° C gemacht. Bei Natrium war die den Dampfdruck bestimmende Temperatur am hinteren Ende des Ofens um 380° C. Messungen bei wesentlich höheren Temperaturen waren wegen der dann zu schnell auftretenden Verfärbung des Glases nicht möglich. Die in analoger Weise wie beim Jod aus Meßreihe (siehe Tabelle 4 und 5) und Eichkurve (siehe Fig. 6) gewonnenen mittleren Abklingungszeiten sind für beide Metalle innerhalb der Fehlergrenzen dieselben, nämlich für die K_2-Bandenresonanz $t = 8 \cdot 10^{-9} \pm 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec und für die Na-Bandenresonanz $t = 7{,}5 \cdot 10^{-9} \pm 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec.

Tabelle 4.

δ_{Na_2}	δ_{Sp}	Differenz $\Delta\delta$
50°	60°	10°
51	60	9
47	60	13
52	59	7
47,5	59	11,5
46	56	10
50	62	12
51	60	9
46	56	10
49	58,5	9,5
48	59	11
47,5	59,5	12
	Mittel	$10{,}3 \pm 0{,}5$

Tabelle 5.

δ_{K_2}	δ_{Sp}	Differenz $\Delta\delta$
47°	60°	13°
45	59	14
51	61	10
48	60	12
49	61	12
47	55	8
46	59	13
46	60	14
47	58	11
49	59	10
48,5	62	13,5
49	58	9
	Mittel	$11{,}6 \pm 0{,}6$

Zur Bestimmung der Nachleuchtdauer der *D*-Linienfluoreszenz des Natriums war die Benutzung einer Natriumlampe als erregende Lichtquelle *Q* statt der Kohlenbogenlampe nötig. Eine solche ist von Lochte-

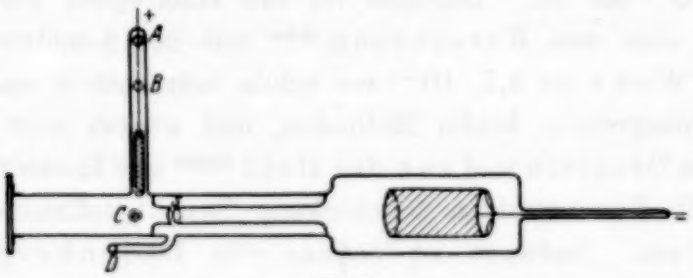


Fig. 8.

Holtgreven* entwickelt worden, und zeichnet sich gegenüber anderen durch große Intensität in der Linienmitte aus. Die hier benutzte Form der Lampe zeigt Fig. 8. Sie ist der hohen Belastung und starken Heizung

* W. Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. **47**, 362, 1928.

wegen ganz aus Quarzglas gefertigt. Das im Vakuum vorgereinigte und entgaste Natrium wird in einem kleinen Röhrchen in den hinteren Teil der Lampe hineingeworfen. Bei B führt ein Rohr zur Hochvakuumpumpe und zu einem Helium-Neon-Reservoir. Bei A und D führen Rohrleitungen zu einer Zirkulationspumpe. Die Lampe wird mit Edelgas von etwa 3 mm Druck gefüllt. Am Spalt S reißt dann das zirkulierende Edelgas den durch die elektrische Entladung leuchtenden Natriumdampf mit nach unten und verhindert so das Niederschlagen des Natriums im vorderen Teil der Lampe und die Selbstumkehr der D-Linie. C ist eine Zündelektrode. Beim Dauerbetrieb brannte die Lampe mit fast 1 Ampere und war dabei auf 3 bis 400° C erhitzt.

Die das Natrium enthaltende Resonanzlampe R wurde auf 190 bis 200° C erwärmt, bei welcher Temperatur die Volumenfluoreszenz in der hier benutzten Anordnung gerade am günstigsten erschien. Infolge der geringen beobachtbaren Intensität konnten nicht solche Meßreihen wie in den vorhergehenden Fällen mittels Feineinstellung am Nicol N_4 gemacht werden. Vielmehr wurden allein durch Frequenzänderungen des elektrischen Schwingungskreises in der schon beschriebenen Weise die beiden vom Prisma W stammenden Bilder auf gleiche Helligkeit gebracht. Dies hat natürlich eine geringere Meßgenauigkeit zur Folge. Die Messungen ergaben so für die Nachleuchtdauer der D-Linienresonanzstrahlung $t = 1{,}5 \cdot 10^{-8} \pm 0{,}3 \cdot 10^{-8}$ sec.

Dieser Wert stimmt auf das beste überein mit dem von Ladenburg und Minkowski* aus Dispersions- und Absorptionsmessungen gefundenen, sowie dem von Ellet und Wood** aus der Depolarisation der Resonanzstrahlung berechneten Wert. Erstere geben $t = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$ sec, letztere $t = 1{,}35 \cdot 10^{-8}$ sec an. Dagegen ist die Diskrepanz zwischen diesen Werten und dem von Kerschbaum*** mit der Kanalstrahlenmethode gewonnenen Wert $t = 3{,}7 \cdot 10^{-8}$ sec schon beträchtlich und weit außerhalb der Fehlergrenzen beider Methoden, und wächst noch mehr gegenüber dem von Ornstein und van der Held**** aus Intensitätsmessungen an einer mit Natriumsalzen beschickten Leuchtgasflamme gefundenen $t = 5 \cdot 10^{-8}$ sec. Indessen ist bereits von Ladenburg und Minkowski† auf wahrscheinliche Trugschlüsse der letzten Autoren hingewiesen

* R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921, sowie R. Minkowski, ebenda **36**, 839, 1926.

** A. Ellet und R. W. Wood, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 427, 1925.

*** H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. **79**, 465, 1926.

**** L. S. Ornstein und E. F. M. v. d. Held, ebenda **85**, 953, 1928.

† R. Ladenburg und R. Minkowski, ebenda **87**, 298, 1928.

worden. So bleibt allein die Verschiedenheit der Kerschbaumschen Ergebnisse mit denen der erstgenannten Autoren sowie dem der hier mitgeteilten Methode zur Diskussion.

Zusammenfassung.

1. Es wird das Gaviolasche Fluorometer in seiner Anwendung zur Messung der Nachleuchtdauern der Jod-, Kalium- und Natriumbandenresonanzstrahlung sowie der *D*-Linienfluoreszenz des Natriums beschrieben.

2. Die Messungen ergaben für diese Nachleuchtdauern für J_2 den Wert $t = 1 \cdot 10^{-8} \pm 1 \cdot 10^{-9}$ sec, für K_2 $t = 8 \cdot 10^{-9} \pm 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec, für Na_2 $t = 7{,}5 \cdot 10^{-9} \pm 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec und für die *D*-Linienresonanzstrahlung $t = 1{,}5 \cdot 10^{-8} \pm 0{,}3 \cdot 10^{-8}$ sec.

3. Es werden diese Ergebnisse mit denen anderer Autoren verglichen und zum Teil bestehende Diskrepanzen diskutiert.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes förderndes Interesse an dem Fortgang derselben bin ich Herrn Prof. P. Pringsheim zu großem Dank verpflichtet. Ein Teil der benutzten Instrumente ist von Mitteln, die Herrn Prof. P. Pringsheim von der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft für Physik zu Verfügung gestellt worden waren, angeschafft worden.

Über die Entropie der Gase bei irreversiblen Prozessen.

Von **D. Enskog** in Gävle (Schweden).

(Eingegangen am 28. Februar 1929.)

Ein von mir früher aufgestellter Satz von einer schnellsten Entropievermehrung wird in etwas veränderter Fassung entwickelt und sein Verhältnis zu anderen Sätzen mit derselben Tendenz besprochen. Es wird ferner die Entropie eines Gases berechnet, das sich nicht im Gleichgewichtszustand befindet.

P. und T. Ehrenfest stellen in ihrem Enzyklopädieartikel* die folgende Frage: „Welche statistischen und damit auch thermodynamischen Besonderheiten zeichnen die stationären irreversiblen Prozesse vor den nichtstationären aus?“. Und weiter ausgeführt: „läßt sich die Zustandsverteilung, die sich so schließlich einstellt (nachdem der Zustand stationär geworden ist), in irgend einem Sinn als relativ wahrscheinlichste charakterisieren, und läßt sie sich durch das Minimum irgend einer Funktion kennzeichnen, die als Verallgemeinerung der Funktion H gelten kann?“ E. Einstein** hat diejenige Geschwindigkeitsverteilung bestimmt, die bei gegebenem Wärmestrom die H-Funktion zu einem Minimum macht. Die erhaltene Verteilungsfunktion stimmt mit der aus der Boltzmannschen Fundamentalgleichung berechneten im allgemeinen nicht überein. Die Bedingung von E. Einstein ist daher nicht eine Bedingung in dem Ehrenfestschen Sinne. Es gibt nun, wie ich gezeigt habe***, einen Satz von einem schnellsten Zuwachs der Entropie, durch welchen die Geschwindigkeitsverteilung in zweiter Näherung richtig festgelegt wird. Ob der Zustand im gewöhnlichen Sinne stationär ist oder nicht, ist dabei freilich unwesentlich. Nur muß man annehmen, daß er wenig vom Maxwellschen Gleichgewichtszustand entfernt ist.

Ist $f^{(0)}$ die Maxwellsche Verteilungsfunktion, so sei

$$f = f^{(0)}(1 + \varphi) \tag{1}$$

die Verteilungsfunktion in zweiter Näherung. In bekannter Weise bekommt man aus der Boltzmannschen Fundamentalgleichung für φ die lineare Integralgleichung

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \xi\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} + \eta\frac{\partial f^{(0)}}{\partial y} + \zeta\frac{\partial f^{(0)}}{\partial z} + X\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \xi} + Y\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \eta} + Z\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \zeta}$$
$$= \int_0^\infty\int_0^{2\pi} f^{(0)} f_1^{(0)} (\varphi' + \varphi_1' - \varphi - \varphi_1)\, g\, b\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon, \tag{2}$$

* P. und T. Ehrenfest, Enz. d. math. Wiss. IV, 32, S. 82. Anm. 231.

** E. Einstein, Ann. d. Phys. **69**, 241, 1922.

*** D. Enskog, Diss. Upsala 1917, S. 108—109. Vgl. auch S. 44 und 71.

wo ξ, η, ζ die Geschwindigkeitskomponenten der Moleküle, X, Y, Z die Komponenten der äußeren Kräfte bedeuten und wo die Stoßparameter wie bei Boltzmann bezeichnet sind*. X, Y, Z seien von ξ, η, ζ unabhängig. Die linke Seite von (2) ist eine bekannte Funktion von ξ, η, ζ, die wir symbolisch mit $D(f^{(0)})$ bezeichnen können.

Unsere Funktion φ genügt nun offenbar der Bedingung

$$-\int \varphi\, D(f^{(0)})\, d\omega$$

$$= \frac{1}{4}\int\int\int\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} f^{(0)} f_1^{(0)} (\varphi + \varphi_1 - \varphi' - \varphi_1')^2\, g\, b\, d\omega\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon. \qquad (3)$$

Sie ist von allen Funktionen, die (3) erfüllen, diejenige, die jeder Seite den größten Wert gibt**. Dieser Satz, der auch in anderer Weise ohne Nebenbedingung formuliert werden kann, führt wieder auf (2). Wie Hilbert zeigte***, ist die Lösbarkeit von (2) durch das Bestehen in erster Näherung der Kontinuitätsgleichung, der Bewegungsgleichungen und der Energiegleichung bedingt. Unser Extremumsatz bestimmt folglich in gewisser Näherung sowohl das mikroskopische als das makroskopische Verhalten des Gases.

Nun bedeutet die mit der Boltzmannschen Konstante k multiplizierte rechte Seite von (3) den auf die Zeit- und Volumeneinheit bezogenen Entropiezuwachs des Gases****. Unser Extremumsatz ist folglich ein Satz einer schnellsten Entropievermehrung.

Es seien u, v, w die mittleren Geschwindigkeitskomponenten des Gases. Bezeichnen wir mit ΔS die genannte Entropievermehrung, mit S die auf die Volumeneinheit bezogene Entropie und mit s_x, s_y, s_z die Komponenten des Entropieflusses, wo

$$s_x = -k\int (\xi - u) f \ln f\, d\omega \qquad \text{(3 Gleichungen)}$$

oder in zweiter Näherung

$$s_x = \frac{q_x}{T} \qquad \text{(3 Gleichungen)}$$

ist, so gilt, wenn ϱ die Dichte des Gases bedeutet,

$$\varrho\, \frac{d\frac{S}{\varrho}}{dt} + \frac{\partial s_x}{\partial x} + \frac{\partial s_y}{\partial y} + \frac{\partial s_z}{\partial z} = \Delta S. \qquad (4)$$

* L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I, § 16, Leipzig 1896.
** D. Enskog, l. c.
*** D. Hilbert, Math. Ann. **72**, 562—577, 1912.
**** D. Enskog, Diss., S. 109.

Es ist außerdem*

$$\Delta S = \frac{1}{T}\Big[-(p_{xx}-p)\frac{\partial u}{\partial x}-(p_{yy}-p)\frac{\partial v}{\partial y}-(p_{zz}-p)\frac{\partial w}{\partial z}$$
$$-p_{xy}\Big(\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\Big)-p_{yz}\Big(\frac{\partial w}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial z}\Big)-p_{zx}\Big(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}\Big)$$
$$-\frac{1}{T^2}\Big(q_x\frac{\partial T}{\partial x}+q_y\frac{\partial T}{\partial y}+q_z\frac{\partial T}{\partial z}\Big), \qquad (5)$$

wo T die absolute Temperatur, $p_{xx}, \ldots, p_{zx}$ die Komponenten des Drucktensors, q_x, q_y, q_z die des Wärmeflusses und p den Mittelwert von p_{xx}, p_{yy}, p_{zz} bedeuten.

Wenn φ bekannt ist, so kann man auch einen genaueren Ausdruck der Entropie erhalten, als den in meiner Dissertation gegebenen. Denken wir uns einen Augenblick, daß φ nicht die angenäherte, sondern die exakte Zusatzfunktion ist [aus der sich gemäß (1) die exakte Verteilungsfunktion f ergibt), so gilt

$$\int f^{(0)}\varphi\, d\omega = \int[(\xi-u)^2+(\eta-v)^2+(\zeta-w)^2]f^{(0)}\varphi\, d\omega = 0$$

und daher

$$\int f^{(0)}\varphi \ln f^{(0)}\, d\omega = 0.$$

Nun ist angenähert

$$\ln f = \ln f^{(0)} + \varphi - \frac{\varphi^2}{2}$$

und folglich

$$S = -k\int f\ln f\, d\omega = -k\int f^{(0)}\ln f\, d\omega - k\int f^{(0)}\varphi\ln f\, d\omega$$
$$= -k\int f^{(0)}\ln f^{(0)}\, d\omega + \frac{k}{2}\int f^{(0)}\varphi^2\, d\omega - k\int f^{(0)}\varphi^2\, d\omega.$$

Das erste Glied stellt die maximale, aus der Maxwellschen Verteilung berechnete Entropie dar. Bezeichnen wir diese Größe mit S_0, so wird mithin

$$S - S_0 = -\frac{k}{2}\int f^{(0)}\varphi^2\, d\omega. \qquad (6)$$

In diesen Ausdruck können wir unsere angenäherte Funktion φ einsetzen.

Um φ in möglichst übersichtlicher Form hinschreiben zu können, wollen wir, wenn m die Masse des Moleküls bedeutet, überall statt

$$(\xi-u)\sqrt{\frac{m}{2kT}}, \qquad (\eta-v)\sqrt{\frac{m}{2kT}}, \qquad (\zeta-w)\sqrt{\frac{m}{2kT}}$$

einfach bzw. ξ, η, ζ schreiben, und setzen ferner

$$\xi^2+\eta^2+\zeta^2 = \tau^2.$$

* D. Enskog, l. c., S. 111—112.

Es wird dann

$$\varphi = -\frac{4\lambda_0}{5p}\sqrt{\frac{m}{2kT}}\left(\xi\frac{\partial T}{\partial x}+\eta\frac{\partial T}{\partial y}+\zeta\frac{\partial T}{\partial z}\right)\varphi_1(\tau)$$
$$-\frac{2\mu_0}{p}\left[\left(\xi^2-\frac{\tau^2}{3}\right)\frac{\partial u}{\partial x}+\left(\eta^2-\frac{\tau^2}{3}\right)\frac{\partial v}{\partial y}+\left(\zeta^2-\frac{\tau^2}{3}\right)\frac{\partial w}{\partial z}\right.$$
$$\left.+\xi\eta\left(\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\right)+\eta\zeta\left(\frac{\partial w}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial z}\right)+\zeta\xi\left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}\right)\right]\varphi_2(\tau), \quad (7)$$

wo $\varphi_1(\tau)$ und $\varphi_2(\tau)$ Funktionen von τ sind, die, vom Kraftgesetz unabhängig, in erster Näherung bzw. gleich $\tau^2-\frac{5}{2}$ und 1 sind. In derselben Näherung ergeben sich λ_0 und μ_0 bzw. als Werte der Wärmeleitfähigkeit und des Reibungskoeffizienten, wie man leicht nachprüfen kann. Setzen wir harte, kugelförmige, vollkommen elastische Moleküle voraus, so wird in zweiter Näherung

$$\left.\begin{aligned}\varphi_1(\tau) &= \tau^2-\frac{5}{2}-\frac{1}{22}\left(\tau^4-\frac{15}{2}\tau^2+10\right),\\ \varphi_2(\tau) &= 1-\frac{6}{101}\left(\tau^2-\frac{15}{4}\right),\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

und in derselben Näherung ergeben sich als Werte bzw. der Wärmeleitfähigkeit und des Reibungskoeffizienten

$$\left.\begin{aligned}\lambda &= \frac{45}{44}\cdot\lambda_0,\\ \mu &= \frac{205}{202}\cdot\mu_0.\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Die Gleichungen (7) bis (9) sind in teilweise veränderter Form aus meinen früheren Arbeiten* zusammengestellt. Dort findet man auch die Werte von λ_0 und μ_0. In (6) kann man

$$f^{(0)}\,d\omega = \frac{n}{\sqrt{\pi^3}}\,e^{-\tau^2}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta$$

einsetzen, wo n die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit bedeutet. Nach (6) bis (9) ergibt sich dann

$$S = S_0-\frac{\alpha}{5}\cdot\frac{m\lambda^2}{kpT^2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2\right]$$
$$-\frac{\beta}{2}\cdot\frac{\mu^2}{pT}\left[2\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2+2\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2+2\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2-\frac{2}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right.$$
$$\left.+\left(\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial w}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2+\left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2\right]. \quad (10)$$

* Diss., Gleichung (65), (76), (89), (91), (62) bis (64); Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **16**, Nr. 16, S. 39—41, 1921.

α und β sind zwei Zahlenfaktoren, die in erster Näherung gleich 1 werden, vorausgesetzt, daß dann $\lambda = \lambda_0$, $\mu = \mu_0$ angenommen werden. In zweiter Näherung wird

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= 1{,}014, \\ \beta &= 1{,}012, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

wenn λ und μ die Werte (9) haben. Bei weiterer Näherung können wohl die letzten Dezimalen von (11) geändert werden.

Im Falle eines Maxwellschen Gases, wo die Moleküle einander mit einer der fünften Potenz ihrer Entfernung verkehrt proportionalen Kraft abstoßen, haben $\varphi_1(\tau)$ und $\varphi_2(\tau)$ bzw. die exakten Werte $\tau^2 - \frac{5}{2}$ und 1. Hier gilt folglich (10) mit $\alpha = \beta = 1$. Dies widerspricht dem Resultat einer ähnlichen Berechnung von Boltzmann. In den Boltzmannschen Rechnungen finden sich aber außer einer nicht erlaubten Vernächlässigung* auch einige Rechenfehler**.

In dem Falle, wo die sechs Tensorkomponenten $\frac{\partial u}{\partial x}, \cdots, \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}, \cdots$ verschwinden, wird nach (10) und (5)

$$S - S_0 = -\frac{\alpha}{5} \cdot \frac{m\lambda}{kp} \cdot \Delta S = -\frac{\alpha}{5} \cdot \frac{M\lambda}{Rp} \cdot \Delta S, \tag{12}$$

wenn M das Molekulargewicht und R die auf das Grammolekül bezogene Gaskonstante bedeutet. Hieraus folgt nach (4)

$$\varrho \frac{d\frac{S}{\varrho}}{dt} + \frac{\partial s_x}{\partial x} + \frac{\partial s_y}{\partial y} + \frac{\partial s_z}{\partial z} = -\frac{5Rp}{\alpha M\lambda}(S - S_0). \tag{13}$$

Wenn T von den Koordinaten unabbängig ist, folgt aus (10), (5) und (4)

$$S - S_0 = -\frac{\beta\mu}{2p} \cdot \Delta S, \tag{14}$$

$$\varrho \frac{d\frac{S}{\varrho}}{dt} + \frac{\partial s_x}{\partial x} + \frac{\partial s_y}{\partial y} + \frac{\partial s_z}{\partial z} = -\frac{2p}{\beta\mu}(S - S_0). \tag{15}$$

In beiden Fällen erhält man folglich Gleichungen der Form

$$\varrho \frac{d\frac{S}{\varrho}}{dt} + \frac{\partial s_x}{\partial x} + \frac{\partial s_y}{\partial y} + \frac{\partial s_z}{\partial z} = -\frac{1}{\vartheta}(S - S_0). \tag{16}$$

---

* L. Boltzmann, Gastheorie I. Siehe die letzten Zeilen von S. 191.

** In Gleichung (250) und in dem Ausdruck von $\bar{\xi}_0$, S. 189.

ϑ hat die Dimension einer Zeit und nimmt in den beiden Fällen bzw. die Werte

$$\left.\begin{aligned}\vartheta_1 &= \frac{\alpha M \lambda}{5 R p},\\ \vartheta_2 &= \frac{\beta \mu}{2 p}\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

an. Kann man innerbalb des Gases ein Volumen abgrenzen, durch dessen Wände keine Entropie fließt und kein Massentransport vorkommt, und ist ϑ innerhalb des Gebiets nahe konstant, so integrieren wir (16) über das Gebiet. Das Volumenintegral der drei letzten Glieder auf der linken Seite wird gleich Null. Das erste Glied liefert die zeitliche Zunahme der ganzen Entropie S^* des abgegrenzten Gebietes. Wenn S_0^* eine ähnliche Bedeutung hat, und ϑ einen Mittelwert bedeutet, so wird

$$\frac{dS^*}{dt} = \frac{1}{\vartheta}(S_0^* - S^*). \tag{18}$$

Da $S_0 - S > 0$ ist, so muß dasselbe von $\frac{dS^*}{dt}$ gelten. Von $\frac{dS_0^*}{dt}$ ergibt sich angenähert derselbe Wert wie von $\frac{dS^*}{dt}$.

Da in erster Näherung

$$\lambda = \frac{15}{4} \cdot \frac{R}{M} \cdot \mu, \qquad \alpha = \beta = 1$$

ist, so wird in der gleichen Näherung

$$\vartheta_1 = \frac{3}{2} \vartheta_2.$$

ϑ_2 ist gleich der Hälfte der Maxwellschen Relaxationszeit der Mittelwerte der Funktionen $\xi\eta$, $\xi^2 - \eta^2$ usw. ϑ_1 ist angenähert gleich der Hälfte der Maxwellschen Relaxationszeit der Kugelfunktionen dritten Grades. Die Größenordnung dieser Zeiten ist 10^{-10} Sek.

Von Interesse ist, zu untersuchen, wie sich die von E. Einstein erhaltenen Resultate zu den aus der Boltzmannschen Fundamentalgleichung berechneten verhalten. Berücksichtigen wir in der Reihenentwicklung von E. Einstein zunächst nur die Glieder erster und zweiter Ordnung, so entspricht (für konstante u, v, w) das Glied zweiter Ordnung unserem Werte (7) von φ mit $\varphi_1(\tau) = \tau^2 - \frac{5}{2}$. Für ein Maxwellsches Gas ergibt sich folglich nach E. Einstein die richtige Verteilungsfunktion, oder es hat ein solches Gas die von E. Einstein postulierte Eigenschaft.

In anderen Fällen nähert sich freilich die Verteilungsfunktion von E. Einstein in gewissem Grade der richtigen, stimmt aber im allgemeinen damit nicht überein. Aus unseren obigen Ausführungen geht hervor, daß man aus der Einsteinschen Verteilung $S - S_0$ angenähert richtig berechnen kann. Den Wärmefluß bzw. die Wärmeleitfähigkeit kann man aber daraus nicht erhalten. Man muß vielmehr diese Größen als bekannt voraussetzen.

E. Einstein hat in der Entwicklung ihrer Verteilungsfunktion auch die Glieder dritter Ordnung verwertet, um daraus den Drucktensor bei größerer Verdünnung zu erhalten. Diese Glieder sind aber entschieden unrichtig, was mithin von dem E. Einsteinschen Drucktensor gilt. Die bei solchen Verdünnungen im Innern des Gases herrschenden Verhältnisse sind genauer in meiner Dissertation und besonders in einer Arbeit von Jones* untersucht. In dieser Arbeit findet sich auch eine kritische Besprechung der bis dahin erschienenen Arbeiten auf demselben Gebiet.

Was unseren obigen Extremalsatz betrifft, so wird darin die Bedingung, daß der Zustand stationär sein soll, nicht benutzt, und der Satz entspricht daher nicht ganz dem, was P. und T. Ehrenfest vorschwebte. Da der Satz aber auch in dem stationären Zustand die Geschwindigkeitsverteilung — in der Dichte, der Temperatur, den mittleren Geschwindigkeitskomponenten und den Ableitungen dieser Größen nach den Koordinaten ausgedrückt — eindeutig bestimmt, so werden sich vermutlich die weiteren Bedingungen als solche für die genannten Parameter formulieren lassen.

Februar 1929.

---

* J. E. Jones, Phil. Trans. (A) **223**, 1—33, 1923.

Zur Theorie der Flüssigkeitsinterferenzen.

Von **H. Mark** in Ludwigshafen a. Rh.

(Eingegangen am 12. Februar 1929.)

Es wird gezeigt, daß sich das Intensitätsmaximum bei Flüssigkeitsinterferenzen kugelförmiger Moleküle durch eine einfache, an die hexagonale dichteste Kugelpackung anschließende Formel richtig wiedergeben läßt.

Nachdem Keesom vor einigen Jahren die Röntgenstreustrahlung von flüssigem Argon, Hg usw. mit Hilfe der Ehrenfestschen Formel ausgewertet hatte*, sind in neuerer Zeit besonders von J. R. Katz** Arbeiten erschienen, in denen auf der gleichen Grundlage verschiedene Flüssigkeitsdiagramme diskutiert werden. Die benutzte Formel ist seinerzeit von Ehrenfest*** für ein zweiatomiges ideales Gas abgeleitet worden und eignet sich, worauf bereits J. A. Prins und G. W. Stewart**** hingewiesen haben, nicht für die Behandlung von Flüssigkeitsdiagrammen. Andererseits stimmen aber die mittleren molekularen Abstände, die sich aus ihr berechnen, so gut mit den aus dem Molekulargewicht und der Dichte erhältlichen überein†, daß sich die Frage aufdrängt, woher diese Übereinstimmung kommt††. Die folgenden Zeilen sollen einen Beitrag hierzu liefern.

1. Die Ehrenfest-Keesomsche Formel. Da auf diese Formel in neueren Arbeiten häufig zurückgegriffen wird, ihre Ableitung von Ehrenfest*** aber an einer nicht sehr leicht zugänglichen Stelle veröffentlicht worden ist, sei es gestattet, diese hier kurz in einer etwas veränderten Form zu wiederholen, damit besonders die Entstehung des in ihr vorkommenden Zahlenwertes 0,814 klar wird.

Ehrenfest betrachtet ein ideales Gas von N zweiatomigen „Hantel"-Molekülen mit der festen „Hantellänge" a. Um die Streuung eines solchen Gases zu berechnen, denkt man sich die Moleküle alle in einem bestimmten Augenblick festgehalten und mit dem einen („gekennzeichneten") ihrer Atome übereinandergelegt. Das Gas wird dann repräsentiert durch eine

---

* W. H. Keesom, Physica **2**, 118, 1922; W. H. Keesom und J. de Smedt, Proc. Amsterdam **25**, 118, 1922; **26**, 112, 1923; J. A. Prins, Physica **6**, 315, 1926.

** ZS. f. Phys. **45**, 97, 392, 1927; ZS. f. angew. Chem. 1928, Heft 13, S. 329.

*** Proc. Amsterdam **17**, 1184, 1915.

**** Phys. Rev. **32**, 558, 1928; J. A. Prins, l. c.

† Siehe die Tabelle bei J. R. Katz, ZS. f. Phys. **45**, 98, 1927.

†† Diese Frage wird auch von Keesom und von Katz aufgeworfen (l. c., S. 339) und von Prins diskutiert (l. c., S. 324).

Kugel vom Radius a, deren Mittelpunkt von den N „gekennzeichneten" Atomen belegt ist und über deren Oberfläche sich die N anderen Atome gleichmäßig verteilen. Man hat nun die Intensität zu berechnen, die von diesem das Gas ersetzenden Gebilde in die verschiedenen Richtungen gestreut wird. Zu diesem Zwecke betrachtet man zunächst das Zusammenwirken eines bestimmten Punktes der Oberfläche mit dem Mittelpunkt und integriert dann diesen Ausdruck über die ganze Kugeloberfläche. Man erhält für die Intensität in der Richtung ϑ den Ausdruck *

$$J_\vartheta = 1 + \frac{\sin 2\pi x}{2\pi x}, \tag{1}$$

$$x = \frac{2a}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}. \tag{2}$$

Besonders starke Intensität hat man unter denjenigen Ablenkungswinkeln zu erwarten, für welche J_ϑ Maxima besitzt. Die Extrema der Funktion $\frac{\sin 2\pi x}{2\pi x}$ ergeben sich aus den Wurzeln der transzendenten Gleichung

$$2\pi x = \operatorname{tg} 2\pi x,$$

und zwar liegen die ersten beiden Maxima ** bei

$$2\pi x = 0 \text{ und } 7{,}72, \tag{3}$$

während das erste Minimum bei

$$2\pi x = 4{,}49 \tag{4}$$

liegt. Zunächst folgt aus (2) und (3), daß in der Richtung $\vartheta = 0$, also in der Richtung des direkten Strahles, ein Maximum resultiert, das nach (1) proportional zwei ist. Es rührt davon her, daß sich in dieser Richtung alle sekundären Streuwellen gleichphasig überlagern. Beim Hinausgehen aus dem direkten Strahl sinkt die Intensität rasch ab und erreicht bei

$$\sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{4{,}49}{2\pi} \cdot \frac{\lambda}{2a}$$

$$= 0{,}715 \frac{\lambda}{2a}$$

---

* Die Integration des Intensitätsausdruckes über die ganze Kugel findet man z. B. bei P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915 und Phys. ZS. **28**, 135, 1927.

** Vgl. Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 2. Aufl., S. 3.

ein Minimum vom Werte 0,78, um dann langsam wieder anzusteigen. Bei

$$\sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{7{,}72}{2\pi}\cdot\frac{\lambda}{2a} \tag{5}$$
$$= 1{,}23\,\frac{\lambda}{2a}$$

wird das zweite relativ niedrige Maximum vom Wert 1,13 erreicht. Aus diesem Maximum errechnet sich der Atomabstand im Molekül zu

$$a = \frac{\lambda}{2\,.\,0{,}814}\,\frac{1}{\sin\frac{\vartheta}{2}} = 1{,}23\,d_{\text{Bragg}}. \tag{6}$$

Die Gleichung (6) ist von Keesom auf die Berechnung der Flüssigkeitsinterferenzen des Argons, des Hg usw. angewendet worden, indem er a mit dem mittleren Abstand der Atome in der Flüssigkeit

$$a_{\text{Fl}} = 1{,}33\,\sqrt[3]{\frac{M}{d}} \tag{7}$$

(M = Molekulargewicht; d = Dichte)

verglich. Es ergab sich gute Übereinstimmung. Dasselbe haben später Prins und Katz bei mehreren Flüssigkeiten mit kugelförmigen Molekeln gefunden.

Die Ableitung zeigt aber, daß diese Übereinstimmung zufällig sein muß, denn die „Kugelschale mit Mittelpunkt" ist sicher kein geeignetes Bild für eine Flüssigkeit mit kugelförmigen Molekeln. In der Tat verlangt auch Gleichung (1), abgesehen von dem Maximum bei $2\pi x = 7{,}72$, ganz andere Verhältnisse, als man sie bei Flüssigkeitsdiagrammen findet. Besonders auffällig ist ja, daß bei Flüssigkeiten unter sehr kleinen Winkeln sehr wenig gestreut wird und dann ein steiler Anstieg zu dem ersten starken Maximum erfolgt. Die Formel liefert aber ein starkes Maximum bei $\vartheta = 0$ und ein schwaches ‚den Untergrund nur um 13 % überragendes bei (5). In Wirklichkeit ist das erste Interferenzmaximum von Flüssigkeiten sehr viel ausgeprägter*.

Man kann also die Ehrenfestsche Formel, die auch ausdrücklich für ein zweiatomiges ideales Gas abgeleitet und empfohlen ist, auf Flüssigkeitsinterferenzen nicht anwenden; trotzdem ergibt sie Übereinstimmung mit (7).

---

* Vgl. z. B. die Ionisationskurven von Hewlett, Phys. Rev. **20**, 688, 1922 oder die Bilder von Katz.

2. Die Auswertung von Flüssigkeitsdiagrammen. Eine einfache Erklärung für diese Sachlage liefert folgende bereits von Prins diskutierte Überlegung:

Wenn man eine Flüssigkeit mit kugelförmigen Atomen oder Molekülen (Ar, Hg, Methan, Tetrachlorkohlenstoff usw.) vor sich hat, so kann man in erster Näherung zur Berechnung der Interferenzerscheinung einmal annehmen, man hätte in jedem Augenblick ein Pulver vor sich, dessen Kriställchen Gitter der hexagonalen (oder der kubischen) Kugelpackung mit großer Wärmebewegung haben, dessen Identitätsperiode auf der a-Achse gleich dem mittleren Molekelabstand (bei Ar Atomabstand) ist. Bestrahlt man ein solches Gitter mit Röntgenstrahlen von der Wellenlänge λ, so liegen die beiden ersten Interferenzen, die man zu erwarten hat, sehr nahe beisammen. Es sind nämlich (orthohexagonal indiziert) die Reflexionen (110) und (002), deren Ablenkungswinkel durch die Gleichungen

$$\sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda}{2a}\cdot\frac{2}{\sqrt{3}} \tag{8}$$

$$\sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda}{2a}\cdot\frac{2}{\sqrt{2{,}67}}\,^{*} \tag{9}$$

gegeben werden. Wenn man bedenkt, daß bei starker Wärmebewegung nach Debye** und Waller*** nicht nur ein merklicher Intensitätsabfall, sondern auch eine Verbreiterung der Interferenzen eintritt, was nach dem Verlassen des Proportionalitätsbereichs der elastischen Kräfte der Fall ist, so hat man bei den Flüssigkeiten etwa folgendes zu erwarten: In der Umgebung des Durchstoßpunktes ist sehr wenig Intensität, denn bei der eingestrahlten Wellenlänge ist die erste Reflexion (110) erst bei einem Ablenkungswinkel nach (8) zu erwarten, und weiter innen liegt nur wenig diffuse Streustrahlung. In der Gegend der beiden Reflexionen (110) und (002) führt ein steiler und relativ starker Intensitätsanstieg zu einem Maximum, dessen Lage man in erster Näherung aus dem arithmetischen Mittel der beiden Interferenzlagen entnehmen kann****. Nach größeren Winkeln wird dann die Intensität zwar wieder absinken, aber nicht so stark wie innerhalb des nunmehr allein verbleibenden Maximums, weil weiter außen noch zahlreiche, durch den Debye-Waller-Faktor geschwächte und verbreiterte Reflexionen sich einander überlagern.

* 2,67 ist das Quadrat des Achsenverhältnisses 1,63 der dichtesten Kugelpackung.

** P. Debye, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 678, 1913.

*** I. Waller, ZS. f. Phys. **17**, 398, 1923; Ann. d. Phys. **83**, 153, 1927.

**** Weil die Intensitäten dieser beiden „Ebenen" sehr ähnlich sind.

Nach den Gleichungen (8) und (9) wird die Intensität an der Stelle

$$\sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda}{2a}\cdot 1{,}19$$
$$= 1{,}19\,.\,d_{\text{Bragg}} \qquad (10)$$

zu erwarten sein. Rechnet man mit der kubischen Kugelpackung, so erhält man an Stelle von (10)

$$\sin\frac{\vartheta}{2} = 1{,}32\,d_{\text{Bragg}}. \qquad (11)$$

Vergleicht man (10) bzw. (11) mit der Ehrenfest-Keesomschen Formel (6), so findet man, daß sich die Zahlenwerte beider Gleichungen nur um den Faktor 1,03 unterscheiden; die Messungen von Keesom und Katz lassen sich also mit (10) bzw. (11) ebensogut wiedergeben wie mit (6). Außerdem gibt die vorliegende Ableitung auch das Fehlen der Intensität bei ganz kleinen Winkeln, den steilen Anstieg, die große Höhe des Maximums und die mittelmäßige Intensität bei größeren Winkeln qualitativ wieder. Die Übereinstimmung mit (7) ist jetzt nicht verwunderlich, da für beide Formeln das gleiche Bild — dichteste Packung in der Flüssigkeit — verwendet wird.

Die mehrfach erwähnten allgemeinen Züge der Flüssigkeitsinterferenzerscheinungen werden bekanntlich sehr deutlich durch die Theorie von Raman und Ramanathan wiedergegeben*, doch fordert sie das Maximum bei

$$\sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda}{2a},$$

was wohl außerhalb der Fehlergrenzen der oben erwähnten Experimente liegt. Es bedeutet dies, daß für die Lage des Maximums auch bei Flüssigkeiten der Normalabstand dicht belegter Ebenen und nicht der mittlere Molekülabstand selbst maßgebend ist. Im übrigen ist die hier gegebene Auffassung zum Verständnis der geringen Streuung unter kleinen und der mäßigen Streuung unter großen Winkeln mit der von Raman und Ramanathan gegebenen identisch, und der Unterschied besteht im wesentlichen nur im Ausgangspunkt der Betrachtung. Während dort an die Streuung des natürlichen Lichtes in Flüssigkeiten angeknüpft und durch Verkleinerung von λ der Übergang zu den Röntgenstrahlen bewirkt wird, ist hier das der Flüssigkeit am nächsten gelegene Kristallgitter und seine Wechselwirkung mit Röntgenstrahlen der Ausgangspunkt.

* Proc. Ind. Assoc. for Cult. of Science 8, 127, 1923.

Die hier angedeutete Auffassung der Flüssigkeitsinterferenzen wird natürlich, wie auch schon Prins betont, am besten die Verhältnisse bei atomaren Flüssigkeiten (Ar, Quecksilber usw.) wiedergeben, annähernd auch noch bei kugelförmigen Molekülen, allerdings muß man hier bereits auf „innermolekulare" Interferenzen gefaßt sein, für deren Berechnung Ehrenfest*, und in noch weiter gehendem Maße Debye** Formeln abgeleitet haben. In der Tat findet man zum Beispiel beim Tetrachlorkohlenstoff neben einem der Gleichung (10) entsprechenden Maximum noch weiter außen gelegene, die voraussichtlich als innermolekulare Interferenzerscheinungen — Molekülfaktor — zu deuten sind***.

Wenn die Moleküle der Flüssigkeit von der Kugelform stark abweichen, dann wird man die obige Überlegung nicht mehr anwenden können, und das zwischenmolekulare Maximum (in diesem Falle die zwischenmolekularen Maxima) wird an anderen Stellen zu erwarten sein****. Eine einfache kristallographische Analogie läßt sich dann nur durchführen, wenn die Form der Moleküle von vornherein näher bekannt ist.

---

* F. Ehrenfest, l. c.

** P. Debye, Phys. ZS. 28, 135, 1927.

*** Ob ein Maximum durch zwischenmolekulares oder innermolekulares Zusammenwirken zustande kommt, läßt sich am besten dadurch unterscheiden, daß man prüft, inwieweit seine Lage temperaturabhängig ist. Bei zwischenmolekularer Interferenz verschiebt sich in der Tat mit steigender Temperatur das Maximum entsprechend der verkleinerten Dichte nach innen, während derart mäßige Temperatursteigerungen bei innermolekularen Interferenzen natürlich ohne Einfluß sind. Über Versuche in dieser Richtung soll demnächst ausführlicher berichtet werden.

**** Vgl. die Angaben von J. R. Katz, ZS. f. Phys., l. c.

Messung magnetischer Suszeptibilität in schwachen Feldern.

Von **J. Koenigsberger** in Freiburg i. B.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1929.)

Die Bildwirkung eines Magneten auf eine Substanz mit ebener Grenzfläche von anderer Suszeptibilität K als die der Umgebung des Magneten (Ko) gibt eine Feldveränderung. Letztere wird als ponderomotorische Wirkung auf den Magneten gemessen, die als Drehung abgelesen oder die kompensiert wird. Die Wirkung ist der Differenz $K - Ko$ proportional und gibt so in einfacher Weise K für kleinere Feldstärken (< 10 Gauß), wenn eine Eichung z. B. mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem K erfolgte. Da die Substanzen endliche, verschiedene Dimensionen haben, sind noch bestimmte Korrektionsfaktoren zu berücksichtigen.

§ 1. Zur Bestimmung schwacher magnetischer Suszeptibilitäten in schwachen Feldern wurde vor allem die Induktionswaage, und zwar für relative Messungen verwandt. Im folgenden ist ein einfaches, meines Wissens nicht bekanntes Verfahren angegeben, durch das ebenfalls relative Werte der Suszeptibilität gemessen werden. — Man verwendet einen Magneten der Länge l. Ein Stück des zu untersuchenden Materials mit einer ungefähr ebenen Fläche vom Flächeninhalt q wird dem Magneten bis auf den Abstand a genähert. a wird bestimmt, und zwar am einfachsten jedesmal gleich genommen. Es muß l groß sein verglichen mit a. Die mittlere Dicke des Probestückes sei h. Man kann zunächst den einen Pol des Magneten mit der Magnetismusmenge m als allein wirksam und h als unendlich betrachten. Es sei μ_0 die Magnetisierungskonstante der Luft, μ' die des Materials. Alsdann hat das eine allein vorhandene Bild, das im Abstand $2a$ vom Pol auf der Normalen zu der sehr groß gedachten Grenzfläche liegt, die scheinbare Magnetismusmenge

$$m' = -\frac{\mu' - \mu_0}{\mu' + \mu_0} \cdot m, \tag{1}$$

und die durch den Körper mit μ' bedingte Feldstärkenänderung $\Delta\mathfrak{H}$ ist $\frac{\mu' - \mu_0}{\mu' + \mu_0} \frac{m}{4a^2}$. Ist die Höhe h des Körpers endlich, so kommt zunächst ein weiteres Bild von der Menge $\frac{\mu' - \mu_0}{\mu' + \mu_0} \cdot m$ im Abstand $2(h + a)$ hinzu. Die beiden zunächst folgenden Bilder haben die Menge $\left(\frac{\mu' - \mu_0}{\mu' + \mu_0}\right)^2 \cdot m$; sie liegen in gleichem Abstand auf entgegengesetzter Seite von m, haben gleiches Zeichen und heben sich daher auf. Weitere Glieder kommen

nur für $K > 10^{-2}$ in Frage. Die mechanische Kraft $\mathfrak{K}$ auf die Magnetismusmenge m ist $m \Delta \mathfrak{H}$ und das Drehmoment $= \mathfrak{K} . l : 2$. — Man könnte auch dem ganzen Magneten eine sehr große Grenzfläche gegenüberstellen und die translatorische Kraft $\mathfrak{K}_1$ auf den an einem Hebelarm L angebrachten Magneten messen. Dann ist $\mathfrak{K}_1 = L . 2\mathfrak{K}$. Theoretisch wäre das einfacher, praktisch aber ungünstiger, da hierzu entweder sehr große Grenzflächen, also viel Material, oder kleine Magneten und kleine Abstände zur Erzielung gleicher Genauigkeit erforderlich wären.

§ 2. Bei der experimentellen Ausführung wird ein Magnet, Koerzit (Krupp), an dünnem Draht, z. B. Platiniridium von 0,05 mm mit 10 bis 20 cm Länge oder an Kokonfaden aufgehängt. Es wird mit kleinem Fernrohr und Skale beobachtet. Man kann kleine Drehungen in Skalenteilen* messen, große mit kleinem Hilfsmagneten kompensieren, was genauer ist. Ein Kupferrohr umschließt als Gehäuse und zur Dämpfung den Magneten. An diesem Rohr wird seitlich, wenn der Magnet um eine vertikale Achse drehbar ist, oder oben, wenn der Magnet in einer Vertikalebene schwingt, eine Auflageplatte angebracht. Gegen diese Auflage wird die ebene Grenzfläche des zu untersuchenden Materials** angelegt; die Grenzfläche liegt also der Magnetachse parallel. Der Abstand der Auflageebene vom Magneten muß für brauchbare Messungen an schwach magnetischen Substanzen weniger als ein Fünftel der Länge des Magneten sein. Für stark magnetische Substanzen vergrößert man den Abstand. Die Magnetlänge l war 10 cm, der Durchmesser 0,3 cm, sein Moment M war 435 CGS. Mit $l = 10$ berechnet, wäre also in erster Näherung $m = 43{,}5$.

Geeicht wird die Vorrichtung mit Flüssigkeiten, z. B. Eisenchloridlösungen bestimmter Konzentration. Für letztere Lösungen, die freie Salzsäure im Überschuß enthalten und frühestens acht Tage nach der Zubereitung verwandt werden, gilt bei hohen Feldstärken die Formel für die Massensuszeptibilität*** $10^6 K_1 = 88 . p - 0{,}78 . (100 - p)$. Die Dichte s der Flüssigkeit wird mit Mohr-Westphalscher Waage bestimmt. Aus den Dichtetabellen wird der Prozentgehalt entnommen. K_1 wird mit s auf die Volumensuszeptibilität K, die hier allein in Frage kommt, umgerechnet. Es war z. B. Lösung (a) bei 20^0 $s = 1{,}473$, was einem

---

* Die Eichung der Skalenteile in γ kann einfach mit einer Helmholtzspule erfolgen (vgl. z. B. ZS. f. Geophysik **4**, 151, 1928).

** Zur Elimination etwaigen remanenten Magnetismus wird die feste Substanz umgedreht und das Mittel aus den zwei Ausschlägen genommen. — Der Magnet soll nie stark ausschlagen.

*** Siehe Physikal.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein, herausgegeben von W. A. Roth und K. Scheel, Berlin, J. Springer, 1923, Bd. II, S. 1198.

Prozentgehalt von 44 und somit $K_1 = 38 \cdot 10^{-6}$ oder $K = 57 \cdot 10^{-6}$ entspricht. μ_0 für 1 ccm Luft bei 0^0 und 760 mm $= 1 + 4\pi \cdot 3 \cdot 10^{-8}$, wofür man meist 1 setzen kann. μ' selbst ist meist $< 1{,}01$, so daß der Bildfaktor [§ 1 (1)] für $K < 10^{-2}$ mit genügender Näherung $= 2\pi K$ ist. Der Ausschlag ist also bei konstantem Abstand der Suszeptibilität K des aufgelegten Materials proportional. Wenn die Substanz diamagnetisch ist, steht im Zähler statt K der Wert $K - 3 \cdot 10^{-8}$. Oder es ist dann $K =$ dem gefundenen Wert $+ 3 \cdot 10^{-8}$. In einem säurefreien Glastrog von $8 \times 8 \times 8$ cm³, den wir der Firma F. Hellige & Co. als Geschenk verdanken, gab die Lösung (a) in einer Schicht von 6 cm 1,30 Sktle. Ausschlag. 1 Sktl. entsprach da einer Vergrößerung des homogenen Feldes um 17,3 γ. Die Wirkung des leeren Troges lag an der Fehlergrenze. Die Bodenwand hatte eine Dicke von 2,5 mm. Eine Lösung (b) von $FeCl_3$ mit $s = 1{,}218$ und $K = 24 \cdot 10^{-6}$ gab 0,55 bis 0,60 Sktle. Eine Lösung (c) mit $s = 1{,}136$ mit $K = 14{,}7 \cdot 10^{-6}$ gab 0,35. Legt man den Wert für (a) zugrunde, so ist der berechnete Wert für (b) = 0,55 Sktle., für (c) = 0,34 Sktle. Wenn die zu untersuchende feste Substanz direkt auf die Auflagefläche gelegt wird, so ist eine Korrektion anzubringen; man muß von Abstand 1,75 cm auf 1,50 cm umrechnen, was mit dem Quadratgesetz geschieht, vgl. § 3. Der so reduzierte Ausschlag für $K = 57 \cdot 10^{-6}$ ist dann 1,77 Sktle.

§ 3. Zur Berechnung der Korrektion für endliche Höhe und endliche Grenzfläche des Materials bzw. für andere Werte als für die Eichsubstanz muß etwas genauer auf die Theorie eingegangen werden. Bekanntlich darf man einen Magneten nur für Abstände, die groß sind, durch einen linearen Dipol ersetzen. Bei kleineren Abständen, die hier in Frage kommen, trifft diese Annahme nicht zu. Es wird nicht nur ein „Pol", eine „Magnetismusmenge", sondern der ganze Realmagnet, soweit er der Grenzfläche gegenüberliegt, gespiegelt. Gleichwohl gilt erstens, wie die Versuche zeigen, innerhalb gewisser Grenzen das Quadratgesetz der Wirkung für eine punktförmige Magnetismusmenge. Zweitens ergaben Versuche mit schmalen Keilen paramagnetischer Substanzen, die verschoben wurden, daß die größte Bildwirkung im Abstand von 4,15 cm von der Mitte des Magneten lag. Der Polabstand der beiden angenommenen Magnetismusmengen war also für die Bildwirkung etwa $^5/_6$ des Ganzen, was bekanntlich bei größerer Entfernung vom Dipol angenommen werden darf.

Die angenäherte Giltigkeit des Quadratgesetzes geht aus folgenden Daten hervor. Der Wert für 17,5 mm ist der Berechnung zugrunde gelegt.

Man kann also innerhalb der Abstände 1,0 — 3,0 cm mit dem Quadratgesetz interpolatorisch arbeiten.

d in mm	Sktle. beob.	Sktle. ber.
9,05	7,6	7,4
17,5	2,0	(2,0)
21,5	1,4	1,32
22,5	1,2	1,20
29,5	0,6	0,70

Geprüft wurde dann die § 1 gegebene Formel für den Einfluß der Schichtdicke h der untersuchten Substanz, ihrer Höhe über der ebenen Grenzfläche.

h in mm	Beob.	Ber.	Korrektionsfaktor.
12	18,5	19,0	0,68
20	22,7	23,6	0,85
30	26,1	25,8	0,93
60	27,8	(27,8)	1
∞	—	29,0	1,04

Der Wert bei 60 mm wurde der Rechnung zugrunde gelegt. Zur Erleichterung der Ausführung der Messung ist der Korrektionsfaktor, mit dem das jeweils beobachtete K zur Reduktion auf $h = 6$ cm zu multiplizieren ist, auf der beiliegenden Kurve Fig. 1 für verschiedene

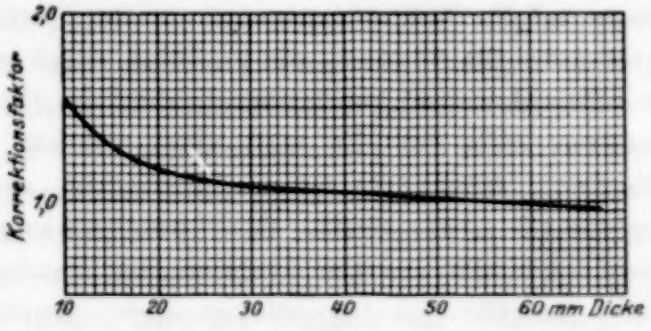


Fig. 1.

Dicken gegeben. Untersucht wurde weiter, inwieweit Abweichungen von der Ebenheit die Messungen beeinträchtigen. Es zeigt sich, daß es, wie zu erwarten, gleichgültig ist, ob die Fläche rauh, gewellt oder poliert ist. Das magnetische „Bild" wird nicht verwaschen wie das optische Bild. Maßgebend ist der mittlere Abstand, der bei einer stark gewellten Fläche etwas größer anzunehmen ist. Man multipliziert dann das gefundene K mit dem entsprechenden Korrektionsfaktor für den größeren Abstand.

Theoretisch nicht zu fassen ist der Einfluß der Größe der Grenzfläche. Die § 1 gegebene Formel gilt für die unendlich ausgedehnte Grenzebene. Je kleiner die Grenzfläche wird, um so schwächer wird das Bild. Man legt eine bestimmte Grenzfläche zugrunde, und zwar eine große, und reduziert die mit kleineren Flächen erhaltenen Werte von K mit empirischem Korrektionsfaktor hierauf. Als Mitte oder Nullpunkt der Grenzfläche gilt der Punkt auf der Auflage über $^5/_6$ der Magnetlänge (s. oben). Die Fläche soll dabei nach der Mitte des Magneten nicht weiter als bis zu 0,48 der halben Länge des Magneten (vom Ende ab) reichen, wofür ein Anschlag sorgt. Wenn, wie hier, der Magnet insgesamt 10 cm lang ist, so liegt

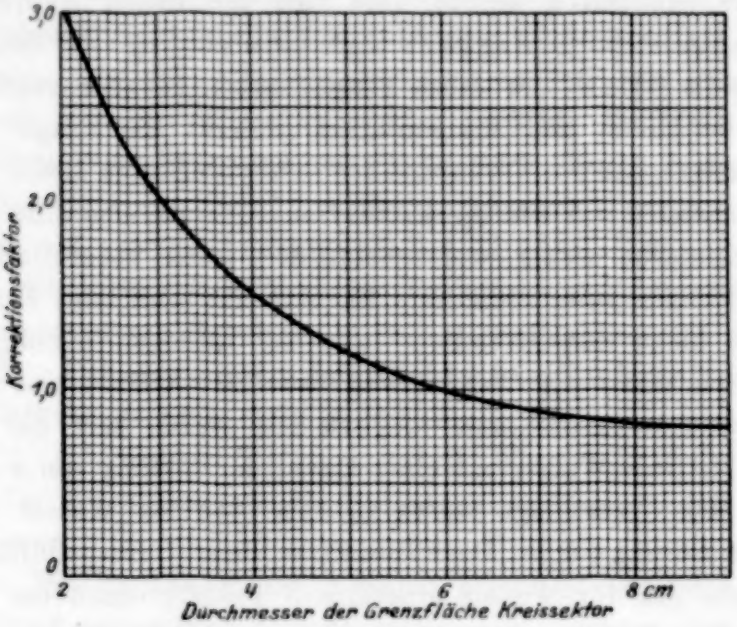


Fig. 2.

der Mittelpunkt oder Nullpunkt 0 der Auflage und der Grenzebene des Materials 4,15 cm von der Mitte des Magneten nach dessen Ende hin. Die eine Seite der Grenzfläche soll dann bei 2,4 cm vom Ende nach der Mitte oder 1,55 cm vom Nullpunkte nach der Mitte hin aufhören.

Nach den anderen Richtungen sei die Grenzfläche kreisförmig begrenzt; der Mittelpunkt des Kreises liegt im Nullpunkt. Wir reduzieren alles auf einen Teildurchmesser von 6 cm. Man kann auch mit quadratischen und nicht sehr davon verschiedenen Flächen arbeiten, indem man aus den beiden Seiten a und b angenähert den Teildurchmesser d parallel dem Magnet berechnet mit Hilfe der empirischen Formel $d = (a + b) : 2{,}06$. Die Beobachtungen ergaben den durch die beifolgende Kurve (Fig. 2) dargestellten Korrektionsfaktor in seiner Ab-

hängigkeit von d, der für $d = 6\,\text{cm} = 1$ gesetzt wurde. Für große d wird die Fläche etwa ein Halbkreis.

Die Theorie ließe sich entwickeln, wenn tatsächlich nur eine punktförmige Magnetismusmenge vorhanden wäre. Diese Annahme kann aber hier nicht beibehalten werden; denn wenn die Grenzfläche tatsächlich sehr groß wäre, so würde auch die Magnetismusmenge des entgegengesetzten Zeichens sich abbilden, und die Wirkung ist dann gleich Null. Man müßte also die eine Hälfte des Realmagneten zugrunde legen, an dem die Verteilung der fiktiven magnetischen Dichte unbekannt ist.

§ 4. Ob die Feldstärke die Suszeptibilität para- oder schwach ferromagnetischer Substanzen ändert, läßt sich mit dieser Anordnung angenähert beantworten. G. Falkenberg* hat neuerdings auf Veranlassung von A. Heydweiller, der diese Frage zuerst genauer studierte, für Lösungen von Eisen- und Mangansalzen indirekt die Frage verneinen können; er zeigte, daß das Verhältnis der Suszeptibilitäten dieser Lösungen für 1 Gauß dasselbe war wie für 40000 Gauß. Es ist also eine Änderung mit der Feldstärke wenig wahrscheinlich. Auch theoretisch ist für Lösungen**, denen jeder remanente Magnetismus fehlt, eine Feldstärkenabhängigkeit nicht wahrscheinlich. Da bei flüssigen diamagnetischen Substanzen, wie Wasser, für Feldstärken bis zu 20000 Gauß eine merkliche Abhängigkeit theoretisch kaum möglich ist, wurde mit der hier beschriebenen Methode Wasser mit einer Eisenchloridlösung von $s = 1{,}473$ verglichen. Die Ausschläge waren 0,1 bis 0,15 für Wasser (K_1) und 7,30 für die Lösung (K_2). Das Verhältnis ihrer Suszeptibilitäten war also innerhalb der für Wasser erheblichen Fehlergrenzen der Messung angenähert dasselbe für die hier angewandte Feldstärke von 3 bis 10 Gauß*** wie bei großen Feldstärken, wo $K_1 : K_2 = 0{,}8 : 58$ ist.

§ 5. Die quantitative exakte Berechnung der Wirkung nach der Formel § 1 ist erstens nicht durchführbar, weil die Größe der fiktiven m nicht bekannt ist und, wie schon erwähnt, die vereinfachte Annahme

---

* G. Falkenberg, ZS. f. Phys. **5**, 201, 1921, (s. auch Handb. d. Phys. W. Steinhaus XV, S. 155, 1927, Berlin, J. Springer.)

** Es scheint mir dagegen auf Grund früherer und neuer Versuche nicht wahrscheinlich, daß vollständige Unabhängigkeit von H für alle wasserfreien festen Salze bei Zimmertemperatur besteht.

*** Die Feldstärken, bei denen hier gemessen wurde, lassen sich angenähert berechnen. An der Grenzfläche ist für einen mittleren Abstand von $1{,}5 \cdot \sqrt{2} = 2{,}1$ cm die Feldstärke 9 Gauß, im Innern des Materials, weil vom Magneten weiter entfernt, kleiner. Für die magnetisch wirksamsten Teile der Masse ist H im Mittel 4 Gauß, also nur mehr 10 mal stärker als die Vertikalintensität.

eines linearen Dipols vom Moment M mit zwei Magnetismusmengen m in $^5/_6$ (§ 3) der Länge nur genähert ausreichen kann. Bekanntlich ist für größere Abstände die von einem Magneten erzeugte Feldstärke darstellbar durch Reihen. Die Entwicklungen* setzen aber voraus, daß die Entfernung des Aufpunktes vom Mittelpunkt des Stabes viel größer oder kleiner ist als die halbe Länge des Magneten, was hier nicht zutrifft. Man setzt daher hier $M = m\,l\ 5:6\ Y$, wobei Y eine unbekannte Funktion ist. — Zweitens ist die Grenzfläche nicht unendlich groß, sondern gegen die Mitte des Magneten hin begrenzt, etwas größer als die Halbebene ist. Das bedingt den unbekannten Korrektionsfaktor X**. Man kann diese beiden Einflüsse als Zahlenfaktoren für einen Zahlenwert von a zusammen folgendermaßen berechnen: aus dem bekannten $K = 57 \cdot 10^{-6}$ der Eisenchloridlösung, das mit 4π zu multiplizieren ist, aus dem Abstand $a = 1{,}75$ cm, aus dem Korrektionsfaktor 0,95 für die Dicke von 6 cm gegenüber dem Wert für unendliche Dicke (vgl. Fig. 1), ferner mit dem Faktor X für die Grenzfläche vom Teildurchmesser 6 cm gegenüber der unendlichen, und mit der Annahme, daß $m = M\,.\,Y : {}^5/_6\,l = 435\,.\,Y : 8{,}3 = 52{,}5\,.\,Y\,.$ CGS ist. Der Wert der Feldstärke ΔH, die an der einen Magnetismusmenge am Hebelarm $^5/_6\,l : 2$ angreift, berechnet sich so zu $107\,\gamma\,.\,X\,.\,Y$. Dagegen entsprachen beobachtete 2,0 Sktle. einer homogenen Feldstärke H^1 von 29,6 γ, die am ganzen Magneten angreift, $\mathfrak{M} = m\,.\,l\,{}^5/_6\,.\,H^1$; also ist $2\,H^1 = \Delta H\,.\,X\,.\,Y$ oder $X\,.\,Y = 59{,}2 : 107 = 0{,}55$. Da etwas mehr als die Halbebene in Frage kommt (§ 3), war ein X von etwa 0,55 bis 0,65 zu erwarten; Y ist also wenig von 1 verschieden. — Wollte man X und Y genau gesondert feststellen, so kann die § 1 Schluß angegebene Anordnung verwandt werden, bei der X in Wegfall kommt. Das verlangt eine erhebliche Menge Eisenchloridlösung und einen Trog mit großen Vertikalwänden.

Mathem.-physikal. Institut der Universität Freiburg i. B., Jan. 1929.

---

* Vgl. P. Hertz im Handb. d. Phys., herausgeg. v. K. Scheel und H. Geiger, XV, S. 45, 1927.

** Dieser Faktor ist von dem Korrektionsfaktor für $d = \infty$ in § 3 verschieden, da dort die Fläche sich nur nach den $\pm x$- und $+ y$- Richtungen der Ebene, also als unendliche Halbebene ausdehnt.

Über die Struktur der kugelförmigen Sternhaufen.

Von **O. Heckmann** und **H. Siedentopf** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1929.)

Auf Grund der Vermutung, daß die von Kienle in Naturwissenschaften 15, 243, 1927 aufgezeigten „Strukturen" in kugelförmigen Sternhaufen auf zufälligen Schwankungen beruhen, werden die fünf Haufen M 10, 12, 15, 53, 56 einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Die Konstruktion von Kurven konstanter Dichte wird besprochen; darauf werden die Schwankungen der Sternzahl in den fünf Haufen ermittelt und mit der Theorie verglichen. Es ergibt sich, daß die empirisch gefundenen Schwankungen nur 85 % der theoretisch zu erwartenden ausmachen, daß also scheinbar ein Fall von unternormaler Dispersion vorliegt. Die Erklärung hierfür ist in der Natur der Zählungen zu suchen. „Strukturen" analog denen der Spiralnebel besitzen die kugelförmigen Haufen jedenfalls nicht.

In Naturwissenschaften **15**, 243, 1927 teilt Kienle einige Resultate vorläufiger Untersuchungen mit, die er — mit einer Ausnahme — auf Grund von Zählungen Shapleys über die Gestalt der kugelförmigen Sternhaufen angestellt hat. Herr Prof. Kienle stellte uns das Shapleysche Material zur weiteren Bearbeitung zur Verfügung; wir sind ihm dafür sehr zu Dank verpflichtet. Wir beabsichtigten, die in den Kienleschen Kurven konstanter Dichte auffallenden Strukturen auf rein zufällige Schwankungen der Sternzahl zurückzuführen. Zu diesem Zwecke mußten wir zunächst untersuchen, wieweit diese Strukturen durch Zählfehler beeinflußt werden. Darauf waren die empirischen Schwankungen zu ermitteln und den nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu erwartenden gegenüberzustellen. Tatsächlich ergab der Gang der Untersuchung, daß die beobachteten „Strukturen" rein zufälliger Natur sind.

§ 1. Die Zählungen. Man findet über die von uns verwandten Zählungen einige Angaben in einer Arbeit von Pease und Shapley (M. W. C. 129; Ap. J. **45**, 225; 1917). Die Zählungen beruhen auf Aufnahmen mit dem 60-Zöller des Mount Wilson-Observatoriums. A. a. O. wird berichtet, daß die Platten mit einem Quadratnetz überdeckt wurden (Seitenlänge eines Quadrats $= 31{,}4''$); darauf bestimmte man im Mikroskop die Zahl der Sterne in jedem Quadrat. Jede Platte wurde mindestens zweimal, und zwar in verschiedenen Lagen ausgezählt. Diese (nicht veröffentlichten) Zählungen standen uns zur Verfügung und wurden für das Folgende in erster Linie benutzt. Außerdem verwandten wir die in der genannten Arbeit veröffentlichte Umordnung dieser Zählungen: Pease und Shapley bestimmten die Mittelpunkte der Haufen (das angewandte Verfahren und damit ihre Definition des Mittel-

punktes ist nicht klar ersichtlich) und zeichneten um diese Mittelpunkte ein System von Kreisringen (je vier Quadrate breit), die in je zwölf Sektoren geteilt wurden. Die Sternzahl pro Sektorabschnitt wurde aus der Quadratzählung entnommen. Pease und Shapley teilen das Mittel aus zwei Zählungen mit.

Die Arbeit von Pease und Shapley enthält Zählungen von zwölf Haufen. Von diesen behandeln wir nur fünf, da die Bearbeitung der anderen sieben Haufen, die alle deutlich elliptisch sind, eine wesentlich kompliziertere Behandlung erfordert hätte. Somit beschränken wir uns auf die sehr nahe kreisförmigen Haufen M 10, 12, 15*, 53, 56. Nähere Angaben enthält die folgende Tabelle:

Bezeichnung	Nr.	Bel. Zeit	N
M 10	114	3,0	9100
12	100	1,5	5000
15	25	3,2	16400
53	102	3,0	9300
56	3	1,0	2700

Nr. = Plattennummer bei Pease und Shapley. N = ungefähre Gesamtzahl der Sterne innerhalb des Areals der Quadratnetzzählungen, soweit sie von uns benutzt wurden.

Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß bei Zählungen der geschilderten Art in verschiedener Weise Zählfehler vorkommen können, sowohl zufällige wie systematische. Für die zufälligen mittleren Zählfehler konnten wir aus den Differenzen beider Zählungen jeder Platte nur eine obere Grenze gewinnen, nämlich $\pm 0{,}4\sqrt{n}$ für den mittleren Fehler der Sternzahl pro Zählquadrat (für das Mittel beider Zählungen), wenn n die Sternzahl selbst bedeutet. Wir konnten deshalb nur eine obere Grenze für den zufälligen mittleren Zählfehler erhalten, weil aus den Angaben von Pease und Shapley nicht zu entnehmen ist, ob bei den beiden Zählungen das Quadratnetz streng die gleiche Lage relativ zur Platte gehabt hat (vgl. auch § 2).

Systematische Zählfehler sind wesentlich nur bei schwachen Sternen zu erwarten. Wir fanden zunächst, daß die Zählung 1 von M 12 6 % Sterne weniger aufweist als Zählung 2 innerhalb des gleichen Plattenareals, und zwar lag das Defizit im wesentlichen in den dichteren Teilen des Haufens. Man muß das erklären durch eine Änderung der Auffassung des Zählenden zwischen beiden Zählungen, vielleicht auch durch eine Änderung der Beleuchtung. Gefährlicher als in dem angegebenen Falle

* M 15 ist nach Pease und Shapley schwach elliptisch, vgl. aber § 2, c.

sind die gleichen Einflüsse, wenn etwa die persönliche Auffassung des Beobachters sich während einer Pause in einer längeren Zählreihe geändert hat. Langsame Veränderungen in der Auffassung schwacher Sterne während einer Zählung infolge allmählicher Ermüdung des Beobachters können natürlich auch eine schädliche Rolle spielen; das vorliegende Material ist aber zur genauen Untersuchung all dieser Einflüsse nicht brauchbar, wenn sie auch an manchen Stellen deutliche Spuren hinterlassen haben. Man darf aber wohl sagen, daß man, um in Zukunft für statistische Zwecke einwandfreie Zählungen zu bekommen, die Grenzgröße der Sterne, bis zu welchen man zählt, durch ein Vergleichsobjekt streng konstant halten muß. Dadurch wird die an sich nicht schwere, aber ermüdende Zählarbeit zwar noch langwieriger und mühevoller, aber doch erst voll verwertbar. Dann wird auch ein anderer wichtiger Effekt herabgemindert, der zwar nicht die Kurven konstanter Dichte, wohl aber systematisch die Schwankungen der Sternzahl verfälscht, und zwar verkleinert. Er besteht darin, daß der Beobachter an solchen Stellen, wo zufällig viele Sterne dicht beieinander stehen (in „Schwärmen“ also), eine hellere Grenzgröße hat als im Durchschnitt, in „Lücken“ dagegen eine schwächere. Der Effekt ist ähnlich dem bekannten Fehler in den großen Durchmusterungskatalogen. Quantitativ läßt sich dieser Fehler im vorliegenden Falle kaum erfassen. Wir vermögen weiter unten nur zu zeigen, daß er vorhanden ist. Hier und in den photographischen Effekten liegt auch die Ursache dafür, daß das Material zur Ableitung des wahren Dichteverlaufs in den Sternhaufen nicht brauchbar ist.

Wir wollen an dieser Stelle noch ausführlicher eingehen auf die Darstellung der Haufen durch Kurven konstanter Dichte. Kienle hat in seiner Arbeit das gleiche Verfahren benutzt, das wir hier behandeln wollen, wenn er auch in praxi etwas anders vorgeht als wir. Man konstruiert eine Kurve konstanter Dichte n (Sternzahl pro Zählfeld) punktweise am einfachsten, indem man zwischen zwei aneinanderstoßenden Zählquadraten mit den Sternzahlen n_1 und n_2 ($n_1 \leqq n \leqq n_2$) linear interpoliert. Die Mittelpunkte der beiden Felder haben den Abstand 1. Man läßt dann die Kurve der Dichte n durch den Punkt gehen, der vom Felde n_1 den Abstand $\frac{n - n_1}{n_1 - n_2}$, also vom Felde n_2 den Abstand $\frac{n - n_2}{n_1 - n_2}$ hat. Hat man z. B. ein Feld mit 16 Sternen und rechts anstoßend eines mit 26, so nehmen wir an, daß die Kurve 20 durch einen Punkt geht, der auf der Verbindungsgeraden der Mittelpunkte beider Felder liegt und vom Mittelpunkt des linken den Abstand 0,4 hat. Hier entsteht die

Frage, mit welchen zufälligen Fehlern die so interpolierten Punkte behaftet sein werden, da man bei der geschilderten Konstruktion der Dichtekurven stillschweigend annimmt, daß innerhalb jedes Zählfeldes die Sterne gleichmäßig verteilt seien, während man nur sagen kann, daß die Verteilung zufällig sei. Betrachten wir also die Fig. 1.

Fig. 1.

In den beiden aneinanderstoßenden Quadraten $ABED$ und $BCFE$ mit der Seitenlänge 1 mögen bzw. n_1 und n_2 Sterne zufällig verteilt sein. Man gebe ein drittes Quadrat $PQSR$ bzw. die Größe $RE = \alpha$ fest vor. $PQRS$ teilt also von $ABED$ den Bruchteil α, von $BCFE$ den Bruchteil $1 - \alpha$ ab. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit W_n dafür, daß dann in $PQSR$ n Sterne liegen? Ist W_{kl} die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in $PBER$ k Sterne und gleichzeitig in $BQSE$ l Sterne liegen, so ist

$$W_n = \sum_{k+l=n} W_{kl} = \sum_{k=0}^{n} W_{k,\,n-k} \tag{1}$$

Für W_{kl} ergibt sich der Ausdruck

$$W_{kl} = \frac{n_1!}{k!\,(n_1-k)!}\,\alpha^k\,(1-\alpha)^{n_1-k}\,\frac{n_2!}{l!\,(n_2-l)!}\,\alpha^{n_2-l}\,(1-\alpha)^l, \tag{2}$$

den man mit Hilfe der Stirlingschen Formel umformt in den asymptotischen Ausdruck

$$W_{k,\,n-k} = \frac{1}{2\pi\alpha\,(1-\alpha)\,\sqrt{n_1 n_2}}\,e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\alpha\,(1-\alpha)\,(n_1+n_2)}}\cdot e^{-\frac{(k-k')^2}{\sigma^2}},$$

wo

$$\bar{n} = \alpha n_1 + (1-\alpha)\,n_2$$

der wahrscheinlichste Wert von n ist, und

$$k' = \frac{2 n_1 n_2 \alpha + n_1 (n - n_2)}{n_1 + n_2},$$

$$\sigma^2 = 2\alpha\,(1-\alpha)\,\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}.$$

Damit wird aus (1)

$$W_n = \frac{1}{2\pi\alpha\,(1-\alpha)\,\sqrt{n_1 n_2}}\,e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\alpha\,(1-\alpha)\,(n_1+n_2)}}\cdot\sum_{k=0}^{n} e^{-\frac{(k-k')^2}{\sigma^2}}.$$

Ersetzt man die Summe durch das entsprechende Integral, so bekommt man

$$W_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha(1-\alpha)(n_1+n_2)}}\,e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\alpha(1-\alpha)(n_1+n_2)}}\left\{\int_0^{\frac{k'}{\sigma}} e^{-x^2}dx + \int_0^{\frac{n-k'}{\sigma}} e^{-x^2}\,dx\right\}. \tag{3}$$

Die Summe der beiden Integrale liegt immer zwischen 0 und $\sqrt{\pi}$, und zwar im allgemeinen sehr nahe bei $\sqrt{\pi}$. W_n wird also im wesentlichen durch eine Fehlerkurve dargestellt. Als mittlerer Fehler des zwischen n_1 und n_2 interpolierten Wertes erhält man $\sqrt{\alpha(1-\alpha)(n_1+n_2)}$. Ersetzt man noch $\alpha(1-\alpha)$ durch seinen Mittelwert im Intervall $0 \leqq \alpha \leqq 1$ und $n_1 + n_2$ durch $2n'$, so erhält man mit hinreichender Genauigkeit den Wert $\pm\sqrt{\frac{n'}{3}}$ für den mittleren Fehler des zwischen den Feldern n_1 und n_2 interpolierten Punktes. Für den oben angeführten Fall $n = 16$, $n = 26$, $\alpha = 0{,}4$ bekommt man z. B. $\pm 3{,}2$, während die Näherungsformel $\pm 2{,}6$ ergibt. Man sieht also, daß die Darstellung der Haufen durch Kurven konstanter Dichte nur mit einer relativ großen Unsicherheit möglich ist.

Um die Differenzen zwischen zwei Zählungen des gleichen Haufens, sowie die Unsicherheit in der Bestimmung der Dichtekurven anschaulich zu machen, geben wir im folgenden die Kurven konstanter Dichte für die beiden Zählungen von M 15 getrennt an (Fig. 2a und 2b). Das von Kienle für M 15 mitgeteilte Bild, welches das Mittel beider Zählungen darstellt, ist etwas geglättet und mit unseren Bildern nicht ohne weiteres vergleichbar, weil unsere Kurven den Zählungen so genau wie überhaupt möglich angepaßt sind, um die Zählfehler sowie die zufälligen Unsicherheiten der Kurven anschaulich wiederzugeben. Die beiden Bilder sind in verschiedener Hinsicht lehrreich. So sehr sich beide in den Grundzügen ähnlich sind, so sehr sind sie in feineren Einzelheiten verschieden. Die in dem Bilde von Kienle auftauchende vertikale Zackenreihe kommt in unseren Bildern nicht zum Vorschein, wenn man absieht von der Zackenfolge auf der Vertikalen -1 in der oberen Hälfte von Fig. 2a, die aber nicht in Fig. 2b auftritt und demnach auf Zählfehlern beruhen muß. Sehr zahlreich sind Zacken, die in zwei unmittelbar benachbarten Kurven sich wiederholen. In den weitaus meisten Fällen nähern sich dort die Kurven auf weniger als eine Seitenlänge der Zählquadrate. Dann sind aber die beiden Kurven nicht unabhängig voneinander. Alle weiteren Fälle von Zackenfolgen, die man eventuell noch aufweisen könnte, lassen sich dagegen als gewöhnliche statistische Schwarmbildungen erklären, was wir im folgenden quantitativ nachweisen wollen*.

* Das auf einer Hamburger Aufnahme beruhende Bild Kienles von M 5 weist eine sehr deutliche Zackenreihe auf, die aber durch einen zufälligen Irrtum bei der Konstruktion der Kurven entstanden ist.

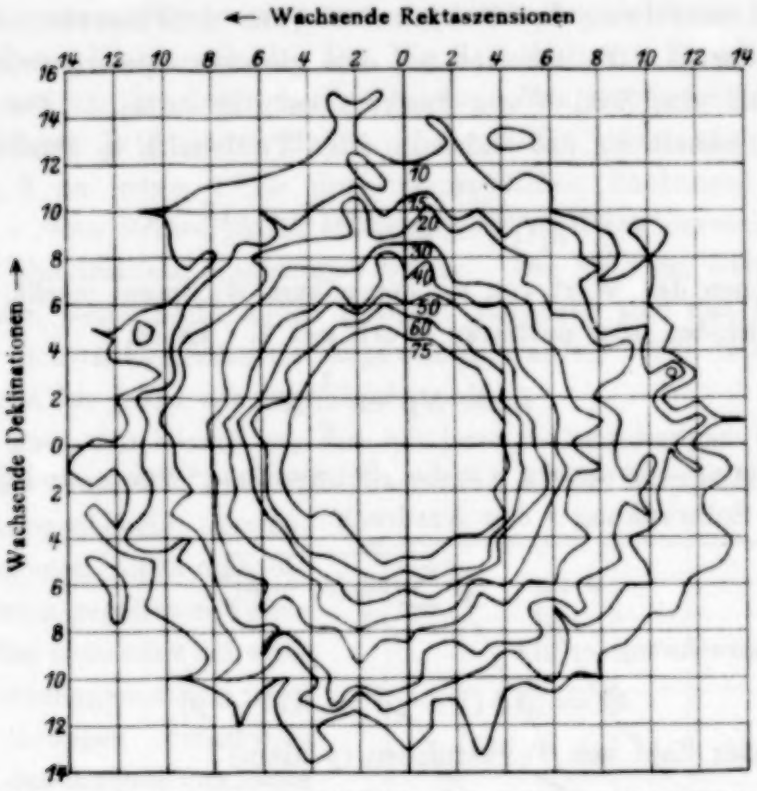


Fig. 2a. Kurven konstanter Dichte in der Projektion von M 15; Zählung 1.

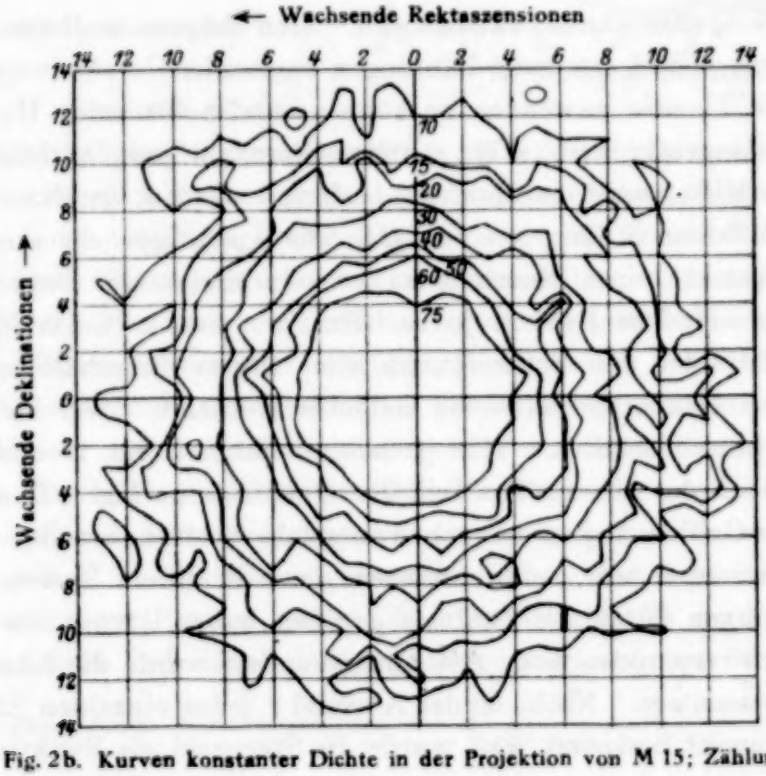


Fig. 2b. Kurven konstanter Dichte in der Projektion von M 15; Zählung 2.

§ 2. Ermittlung der Schwankungen. A. Theorie. Auf einen Bereich B, der in ν Teilbereiche mit dem gleichen Aprioriwert p eingeteilt ist, sei eine Zahl N von Punkten zufällig verteilt. Dann ist die Wahrscheinlichkeit w_i, daß dabei im i-ten Teilbereich n_i Punkte liegen,

$$w_i = \frac{N!}{n_i!\,(N-n_i)!}\,p^{n_i}(1-p)^{N-n_i}.$$

Wir bezeichnen den Wert von n_i, der w zum Maximum macht, also den wahrscheinlichsten oder mittleren Wert, mit $\bar{n}$. Es ist

$$\bar{n} = Np = \frac{1}{\nu}N.$$

Die Differenz $n_i - \bar{n}$ nennen wir die „Schwankung" von n_i und definieren als mittlere Schwankung s den Ausdruck

$$s = \pm\sqrt{\sum^i w_i (n_i - \bar{n})^2}.$$

Die Ausrechnung ergibt

$$s^2 = Np(1-p) = \bar{n}(1-p)$$

oder bei großer Zahl von Teilbereichen (p klein)

$$s^2 = \bar{n}.$$

Diese Formeln werden wir im weiteren zu verwenden haben.

B. Die Quadratnetzzählungen. Den folgenden Betrachtungen liegt stets das Mittel aus zwei Zählungen zugrunde.

Um die Theorie anwenden zu können, mußte für jeden Haufen das mittlere Dichtegesetz $\bar{n}(r)$ ($\bar{n}$ = mittlere Sternzahl pro Zählfeld im Abstand r vom Mittelpunkt des Haufens) bestimmt werden, damit es möglich war, die Zählfelder in Gruppen von gleichem Aprioriwert einzuteilen. Der „Mittelpunkt" eines Sternhaufens ist kein eindeutiger Begriff. Man bekommt verschiedene Punkte, je nachdem, ob man z. B. das Maximum der Sternzahl oder den Schwerpunkt aller Sterne innerhalb eines bestimmten, den Haufen enthaltenden Gebietes bestimmt. Wir haben stets den Schwerpunkt benutzt. Wir grenzten zunächst ein Gebiet ab, in welchem sicher der allergrößte Teil der Haufensterne lag. Den Mittelpunkt dieses Gebiets legten wir schon ungefähr dorthin, wo der Schwerpunkt zu vermuten war, und rechneten dann in einem System, dessen Achsenrichtungen durch das Zählnetz gegeben waren, streng die Koordinaten des Schwerpunktes aus. Als Längeneinheit wurde die Länge eines Zählfeldes genommen. Nachdem der Abstand r jedes einzelnen Zählfeldes vom Schwerpunkt bestimmt war, wurde die Sternzahl als Funktion von r

in ein Diagramm eingetragen; eine graphische Ausgleichung lieferte dann den mittleren Dichteverlauf. Die Fig. 3 enthält die Funktion $\bar{n}(r)$ für die fünf von uns bearbeiteten Sternhaufen. Nun wurde wieder rückwärts ein „mittleres Bild" jedes Haufens hergestellt, indem aus den Kurven von Fig. 3 zu jedem Felde der ursprünglichen Zählungen die seinem Abstand r vom Schwerpunkt entsprechende mittlere Sternzahl n in ein analoges Quadratnetz eingetragen wurde. Die Feld für Feld gebildeten Differenzen beobachtete minus mittlere Sternzahl sind das Material, auf das die Schwankungstheorie angewandt wurde. Wir teilen hier die Differenzen für jeden der fünf Haufen mit.

Es kam nun darauf an, die mittleren Schwankungen in ihrer Abhängigkeit von der mittleren Sternzahl n zu berechnen. Um die Schwankungstheorie anwenden zu können, hätte man die in den unten gegebenen Tafeln der Haufen stehenden Schwankungen strenggenommen in so kleine Gruppen unterteilen müssen, daß für jede von ihnen die Funktion $\bar{n}(r)$ als konstant angesehen werden könnte; denn nur dann werden die Aprioriwichte aller in einer Gruppe zusammengefaßten Zählfelder die gleichen gewesen sein. Wir konnten das nicht tun, weil dann die Gruppen zu wenige Felder enthalten hätten. Vielmehr mußten wir uns damit begnügen, jeden Haufen in wenige Zonen einzuteilen und für jede Zone die mittlere Schwankung abzuleiten. Innerhalb der Zonen aber ändert sich $\bar{n}(r)$ merklich. Die so abgeleitete Schwankung gilt dann für einen bestimmten mittleren Wert von n innerhalb der Zone. Die Quadratsumme der individuellen Schwankungen in jeder Zone wurde durch $N-3$ dividiert, N ist die Anzahl der Zählfelder der Zone; die Division durch $N-3$ trägt der Tatsache Rechnung, daß $\bar{n}(r)$ innerhalb der Zone sich ändert, und zwar gerade noch mit merklicher Krümmung, so daß wir also implizite angenommen haben, daß $\bar{n}(r)$ innerhalb jeder Zone durch eine Parabel genügend genau dargestellt wird. Bezeichnet etwa σ_i einen individuellen Schwankungswert, so wurde die mittlere Schwankung einer Zone berechnet aus $\sqrt{\frac{\Sigma \sigma_i^2}{N-3}}$.

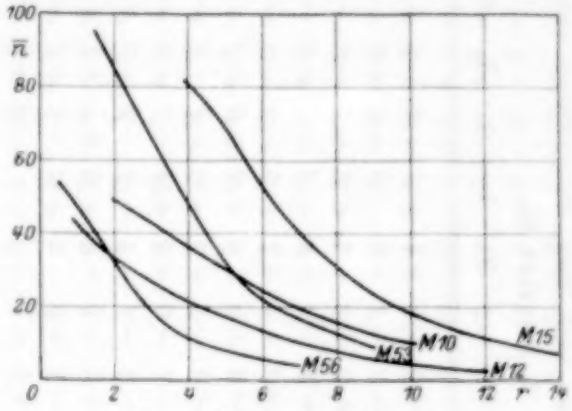


Fig. 3. Mittlere Dichtekurven.

Tabelle der Abweichungen gegen vollkommene Kreissymmetrie in den Projektionen von fünf Kugelhaufen.
Rektaszensionen wachsen nach links, Deklinationen nach oben.

1. Messier 10.

	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
12								+ 2	− 3	+ 1	0	+ 1	+ 2	− 1	− 2	− 1	+ 6	− 3	0						
11						+ 1	+ 2	+ 4	0	− 1	− 1	− 4	+ 3	0	− 2	+ 2	0	+ 1	+ 1	0					
10					+ 6	− 2	+ 2	− 3	− 4	+ 1	+ 6	− 2	+ 4	+ 2	− 1	− 3	+ 1	+ 3	+ 3	0	0	+ 2			
9				0	− 2	+ 3	+ 2	+ 5	+ 5	+ 1	+ 2	− 3	− 3	− 4	− 1	+ 4	− 5	− 1	0	0	− 2	− 1	0		
8			+ 2	− 3	+ 2	+ 5	− 3	+ 7	− 1	+ 4	− 3	− 4	+ 2	+ 6	− 2	− 5	− 2	+ 3	− 5	− 1	+ 2	+ 3	− 2	0	
7		+ 2	+ 1	− 1	− 2	0	0	− 2	− 6	− 1	− 1	+ 1	+ 4	+ 2	+ 6	− 1	0	− 3	+ 3	+ 1	+ 1	− 1	− 3	+ 2	
6		+ 1	− 1	− 2	− 2	− 2	+ 4	− 6	− 4	− 5	+ 9	− 1	− 6	− 8	− 1	+ 4	− 5	0	0	− 5	− 1	− 1	+ 3	+ 5	+ 2
5	0	0	+ 3	− 1	+ 5	+ 1	− 2	− 1	− 2	− 5	− 4	− 3	− 2	− 14	− 1	+ 2	− 2	0	− 2	+ 1	0	− 2	+ 4	+ 1	0
4	− 2	0	0	+ 2	+ 6	− 1	+ 2	− 2	− 4	− 4	− 4	− 4	− 4	− 1	+ 2	+ 3	+ 3	+ 6	+ 1	+ 8	+ 8	+ 2	+ 1	− 3	− 2
3	+ 1	+ 1	− 1	0	− 5	− 3	− 2	− 11	− 3	+ 3	+ 3	− 2	− 6	+ 4	+ 1	+ 1	+ 4	− 4	+ 6	+ 2	0	+ 6	− 7	+ 3	+ 2
2	− 1	0	+ 3	− 6	− 1	− 2	− 7	− 4	− 10	− 2	− 6	+ 6	0	+ 4	+ 1	+ 2	− 3	− 1	+ 2	+ 2	+ 1	+ 1	0	− 2	0
1	− 1	0	− 5	+ 4	− 5	+ 1	+ 3	+ 3	0	+ 2	+ 1				0	+ 4	+ 1	+ 1	− 5	+ 5	− 3	− 5	− 3	− 2	− 2
0	− 1	− 3	+ 2	+ 1	− 3	+ 3	+ 5	− 3	+ 2	0	− 8					0	− 6	0	+ 3	0	− 3	− 2	+ 1	− 1	+ 2
1	− 1	− 2	+ 2	− 2	− 2	− 1	− 1	− 1	+ 5	+ 2	+ 1				0	+ 2	0	+ 1	+ 1	− 2	− 1	+ 2	+ 1	+ 1	0
2	0	− 2	+ 7	− 2	− 6	+ 2	+ 1	− 5	+ 1	− 7	− 4	− 4	0	− 1	− 2	− 1	− 1	+ 3	− 2	− 2	− 6	+ 1	− 1	0	+ 2
3	+ 1	+ 1	+ 2	+ 1	− 2	+ 1	− 6	− 1	− 1	+ 1	+ 4	− 4	− 5	+ 2	− 2	− 3	− 5	− 4	− 3	− 1	− 2	0	− 2	+ 3	0
4	+ 2	− 2	+ 2	+ 2	+ 6	+ 1	+ 1	− 1	− 5	+ 5	+ 1	+ 1	− 3	0	+ 4	+ 7	+ 1	− 1	− 1	− 1	− 6	+ 2	− 1	− 3	0
5	+ 1	+ 1	+ 1	− 5	− 2	− 9	+ 2	+ 2	+ 2	− 4	− 9	− 7	− 8	− 4	+ 1	+ 2	− 3	+ 1	− 4	− 3	− 4	+ 6	0	+ 4	+ 2
6		+ 1	+ 4	+ 3	0	− 2	− 2	− 1	− 5	− 3	+ 2	− 1	+ 2	− 6	0	+ 4	+ 4	0	0	− 3	0	− 1	+ 1	+ 2	+ 1
7		0	+ 1	+ 3	− 3	− 4	− 4	− 4	− 6	− 3	+ 1	− 1	+ 2	0	0	0	+ 4	0	+ 5	+ 3	− 1	+ 1	− 3	+ 2	
8			− 1	+ 1	+ 1	+ 4	− 2	+ 3	+ 1	+ 3	+ 3	+ 2	− 1	0	− 1	+ 1	+ 1	+ 4	− 3	+ 3	− 4	0	+ 3	0	
9				+ 3	0	+ 1	0	+ 4	+ 1	+ 3	+ 3	− 2	+ 3	− 7	− 2	+ 4	− 4	− 3	− 2	+ 7	+ 2	+ 3	0		
10					+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 2	− 3	+ 3	0	− 2	+ 5	+ 3	+ 2	0	− 2	− 1	− 1	+ 4	+ 4			
11						0	+ 2	+ 1	+ 2	− 1	0	0	0	+ 4	+ 4	+ 2	+ 4	− 1	+ 1	+ 4					
12								0	− 1	− 1	+ 5	+ 2	+ 1	− 2	− 3	+ 1	+ 4	+ 1	− 3						

Koordinaten des Haufenschwerpunktes — 0,3; 0,0.

2. Messier 12.

	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
12										+1	0	−1	−1	−1	−1	−2									
11								0	+1	−1	+1	−2	0	+2	0	+1	+1	−3	−3						
10						−2	−2	+3	0	+2	+1	−1	−3	−1	−3	−2	−1	−1	−1	−3					
9					+1	+1	+1	0	−3	−2	−2	−5	0	−2	−3	−2	0	0	−3	−2	−1	0			
8				+1	−1	0	0	+1	−4	−2	−3	−3	+1	−5	+1	+2	−1	−2	+1	+2	−2	−1			
7			−1	+1	−2	−3	0	−3	−5	+1	0	−4	−3	−1	−4	−2	+4	+1	−3	+1	+1	−2	−2		
6			−1	0	−1	−2	−2	+4	0	−4	−3	−3	0	−2	−2	−5	−3	−1	0	+6	−3	0	0	−1	
5		−1	+2	−4	−1	−3	+2	−4	−2	−5	+2	+1	−7	−3	0	−8	−4	−4	−1	−2	−2	−1	−2	−1	
4		−1	−1	0	0	+2	−2	0	0	−4	−4	0	−2	0	0	−1	−1	+4	0	+1	0	−3	0	−1	
3		−2	+2	+1	−1	−2	+6	−1	−2	+1	+2	−3	−2	+1	−2	−4	0	+3	+2	+3	+3	−4	+2	0	−1
2		0	+2	+3	−3	−1	−2	−2	+4	0	−1	+2	−2	−4	−2	+7	+3	−2	0	0	−2	+2	−2	−1	+1
1	−1	−3	0	−2	−3	−5	−2	0	−1	+1	0	+2	−5	+5	+2	−4	+1	−2	−2	+2	−2	−1	−1	0	−1
0	−3	−2	−2	+2	0	+1	0	+2	0	+4	−2	−3	−7	+3	0	+3	+5	+2	−1	−2	−1	+1	+2	0	+3
1	0	−1	+2	0	−2	−3	0	+2	+2	−3	−1	−6	+3	+2	0	+1	+1	−2	−5	0	+1	+1	+1	+2	+1
2	−2	+1	+1	−2	−1	+1	+6	−1	+1	0	−2	−1	+2	−4	+2	0	+9	0	+2	−4	0	+3	+1	−2	−3
3		0	+2	0	−1	−1	0	0	−3	−4	−2	−5	0	0	+1	+3	−4	+2	−2	+2	+2	−1	−3	0	−3
4		+1	−1	−1	+1	+4	0	+1	0	+4	+10	+1	+1	+5	+6	−4	−1	0	+6	−1	+1	−2	0	0	−1
5		−1	0	0	−4	+1	−3	+1	0	0	+4	+3	+1	−6	−6	+2	0	+4	+2	+2	+1	+1	0	+1	
6		−2	0	0	0	−1	−1	0	−2	−4	+2	+1	−4	−2	−1	−2	0	−3	−3	+4	0	+5	−4	−1	
7			−2	−4	−1	0	+1	−2	+2	−4	−3	−2	−1	−2	−4	−6	−3	−3	−2	0	0	−1	0	−3	
8			0	+1	−4	0	−2	−2	+2	−3	−2	+4	+1	+1	−4	−3	−2	−3	+1	+1	0	0	−1		
9				−3	+1	−2	+2	+3	−4	−2	−1	−2	0	−2	+4	−1	+3	+4	−3	+2	−3	−3			
10					−2	+1	−3	−2	+1	−1	−6	+1	−1	0	−3	+2	−1	0	−3	−1	−1	−1			
11						−3	−1	+1	0	0	0	−1	−1	−3	−2	−3	−2	−2	−3	−3					
12								−1	−3	+3	−2	+2	−2	0	−2	−2	−2	−3	−1						

Koordinaten des Haufenschwerpunktes — 0,3; — 0,5.

3. Messier 15.

	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
12						−4	−2	0	0	+4	−3	+5	−1	−1	+2	−2	−5	−2	−1						
11					+3	+1	+3	−1	0	+1	−1	−4	−2	−1	−1	+4	−3	+3	0	0	+2				
10			+4	+6	+6	+2	+2	−2	+2	0	+7	−5	−1	+1	−3	−2	−2	0	0	−2	−1	0	+1		
9			+2	+5	+3	+1	−3	+2	+2	−10	0	−4	−2	+2	0	+5	−6	+2	+4	+3	−1	−1	+4		
8		+2	−2	−2	−6	+1	+3	+4	+3	−2	−3	+10	+6	+5	−7	−2	+6	+5	+2	−1	+7	−3	+1	0	
7	0	−1	−3	−5	0	−5	−5	+8	+2	+2	−2	+2	+1	+6	−6	−1	−5	+1	+1	+1	−3	0	+1	−2	
6	−4	−2	−2	0	−1	−2	+8	+1	−1	+6	−9	+7	+5	+2	+4	−3	+7	+3	−5	−3	0	0	−2	−2	−2
5	−1	+2	−1	+1	0	+4	−2	+4	+3	+4	+4	+5	+6	−1	−3	−3	0	0	−5	+3	−6	−1	+1	0	−4
4	0	+1	−4	+2	−1	0	+1	+3	+7	+10	+17	+3	−6	+3	+1	−9	−10	−9	−6	−1	+3	+4	−1	−3	−3
3	−2	−8	−5	0	−3	+6	+2	+6	+2	+17						−4	−9	−7	−5	−6	−2	+3	−2	+5	0
2	−1	+2	−1	+3	−9	−3	−1	−9	+9								−18	−12	−4	−6	−4	−3	+2	−7	−1
1	−5	0	+3	+1	−2	+9	+17	+2	+15								+3	−7	−1	+2	+6	−5	0	0	+6
0	0	−1	−6	+2	−2	+3	0	0									−5	−9	−7	−6	−5	0	+1	+4	−2
1	−2	−1	−5	+3	−2	+2	−2	+5	+10								0	0	+1	−2	+3	−6	+5	−2	+5
2	−6	−2	−3	−5	−2	−1	+2	+3	+11								−10	−2	+2	−11	+1	+2	+2	−3	+2
3	−2	+2	+2	+2	0	+6	−2	+3	−6	−5						+2	+4	−2	+2	−4	−4	−2	+4	0	+6
4	+2	+7	0	−5	−3	+2	+2	0	+1	−5	+1	+5		+11	−3	0	−11	+1	+3	−8	+4	−3	0	+1	+7
5	−1	−2	−2	−3	−2	+7	0	−4	+5	−4	−3	+2	−8	+4	0	+14	−1	+3	+6	+1	+4	+4	−3	−5	+3
6	+4	−3	+2	−5	−1	+5	+2	0	−4	+3	+1	+1	−4	+1	+1	−7	+2	−4	+6	0	−2	+2	+4	0	−1
7	+4	−1	+3	−4	−2	+2	+11	−5	0	+9	+7	+8	+1	+8	0	−7	0	−4	−5	+4	+2	0	+2	+4	
8		−1	−6	−1	−1	0	−3	−2	0	0	+4	+1	+2	−4	−3	+2	+6	+2	0	−1	−1	+3	−3	0	
9		0	0	−3	−2	+1	+4	−4	0	+2	+8	0	+3	−5	−4	+1	−5	0	+1	+3	−1	−1	−3		
10			+2	+2	+5	+2	+1	−4	−3	+3	+6	+8	+3	+2	−2	−2	−2	−2	+4	−2	+2	+3	+2		
11					−3	+3	−1	+3	+2	+8	−4	+2	0	−2	−3	−2	−3	−4	−2	−5	−2				
12						+3	−1	+1	+2	−4	−2	0	+4	0	−2	+4	−4	−1	+1	0					

Koordinaten des Haufenschwerpunktes $+0{,}2$; $-0{,}1$.

4. Messier 53.

	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
12									0	+ 3	+ 1	0	+ 2	− 2	+ 2	− 2	0								
11							− 4	− 1	0	− 4	− 3	+ 1	+ 1	+ 2	+ 1	+ 1	− 1	− 1	− 2						
10					0	− 2	+ 2	+ 3	0	+ 2	− 2	0	+ 1	0	− 2	− 2	− 1	− 1	− 2	0	− 1				
9				0	− 2	0	0	− 2	− 1	− 1	− 2	− 3	+ 2	+ 1	− 2	− 3	− 1	− 2	− 3	+ 2	− 2	− 5			
8			− 2	0	+ 2	− 4	− 2	− 3	+ 3	0	− 2	− 4	0	+ 2	+ 3	+ 3	− 3	+ 1	− 1	+ 2	− 1	+ 2	− 2		
7		0	0	− 3	+ 1	− 1	− 2	− 3	− 1	+ 2	0	+ 2	+ 1	+ 4	+ 2	+10	− 6	+ 2	+ 1	+ 2	− 1	− 4	− 2	− 2	
6	− 2	− 2	+ 1	− 1	− 3	0	0	− 4	− 4	0	0	+ 3	+ 2	+ 1	+ 4	+ 2	− 2	− 1	0	+ 2	+ 4	− 2	+ 4	0	0
5	0	− 2	+ 1	0	− 2	0	− 4	+ 1	− 6	0	− 2	+ 3	− 8	+ 5	+ 3	− 7	− 5	+ 3	− 5	+ 1	+ 2	+ 2	− 4	− 1	+ 2
4	0	− 2	− 4	− 3	− 5	− 2	− 3	+ 6	+ 8	− 7	0	− 2	+ 2	+13	− 8	− 1	+ 2	− 6	− 1	0	+ 1	− 2	− 4	0	− 1
3	+ 4	0	− 1	0	− 2	+ 1	− 3	− 1	− 5	+ 8	− 1	+ 1	+ 6	+ 3	+ 1	− 3	− 5	+ 2	+ 2	− 1	− 3	0	0	+ 1	− 2
2	− 1	− 2	+ 1	− 4	− 4	+ 1	− 2	− 3	+ 7	− 1	+ 4	− 4	+ 4	+ 1	− 7	+ 8	−14	−15	+ 1	+ 5	+ 2	− 2	+ 3	− 3	+ 1
1	0	+ 3	− 5	− 7	− 7	− 4	+ 1	− 1	− 1	+18	+ 4	− 1	+ 4	−11	− 6	− 2	− 6	− 4	− 4	− 2	− 2	− 4	− 1	+ 1	+ 5
0	0	− 3	− 3	− 3	+ 4	+ 2	+ 4	− 3	0	+ 6	+ 9	+ 1		− 2	−11	− 3	− 8	− 1	− 3	+ 3	− 3	+ 7	+ 1	− 3	− 2
1	0	− 3	0	− 1	− 2	− 4	0	+ 2	+ 4	− 2	+ 4	+14		− 8	− 4	− 6	− 8	0	− 1	− 4	+ 4	+ 3	− 5	− 1	− 1
2	0	0	0	− 3	0	+ 6	− 1	+ 2	− 1	− 2	+13	+ 8	+ 4	0	− 5	− 7	−10	− 9	− 3	+ 5	0	+ 1	+ 4	− 1	+ 2
3	0	+ 2	− 4	− 1	− 3	0	+ 2	+ 2	+ 3	+12	+ 1	− 4	+ 2	+ 5	+ 1	− 8	− 7	− 4	− 3	− 3	− 1	− 3	− 2	+ 1	0
4	− 3	− 2	0	− 2	0	+ 3	0	+ 4	+ 5	+20	+ 1	+ 1	− 5	− 7	+ 1	− 2	− 1	− 7	− 4	− 2	− 2	0	0	+ 1	0
5	− 2	− 1	− 1	+ 1	+ 3	+ 1	− 2	+ 4	+10	+ 6	+ 2	− 2	+ 4	+ 4	+10	+ 5	− 4	+ 1	− 1	− 1	− 1	− 2	0	− 2	− 2
6		0	− 1	− 1	+ 5	+ 3	0	+ 2	0	− 1	+ 1	0	− 2	+10	+ 4	− 3	0	− 4	0	− 5	− 3	0	− 3	− 1	
7		0	0	+ 3	+ 2	− 3	− 2	+ 1	+ 8	− 2	+ 1	+ 4	0	− 1	+ 6	+ 1	− 2	− 2	+ 2	+ 2	+ 1	+ 1	− 2	− 3	
8			0	− 1	+ 3	− 1	0	− 1	+ 4	− 5	− 2	0	− 1	− 9	+ 3	+ 4	+ 4	− 1	0	− 2	+ 3	− 2	− 2		
9				− 2	0	− 3	− 3	0	0	− 1	− 2	+ 2	− 5	0	0	− 5	0	− 1	− 2	+ 1	+ 4	0			
10					+ 3	0	− 3	− 2	0	− 3	− 1	− 6	− 4	+ 2	0	0	0	+ 4	− 4	+ 1	0				
11						0	− 2	0	+ 1	+ 1	− 2	0	+ 8	0	− 2	+ 1	− 1	− 2	+ 1	− 4					
12								− 2	− 1	0	− 4	− 2	+ 1	+ 1	− 1	+ 2	− 3	− 2							

Koordinaten des Haufenschwerpunktes 0,0; — 0,3.

5. Messier 56.

	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10	−3	−2	0	0	+2	−1	0	+2	−1	+1	−1	+1	−2	+1	0	+3	+1	−1	−1	−2	−2
9	−1	−1	−2	0	−1	+1	+4	−2	+1	+1	+2	−1	−1	−1	0	−1	+1	−1	−2	+1	−2
8	−3	+3	−1	−1	−3	+1	−1	−1	−1	+3	0	−1	+1	+2	+3	−1	0	+1	−1	−1	−1
7	−1	−2	−2	+3	−1	+1	−1	−1	0	−2	0	−4	−3	−2	+3	−1	−1	−2	−1	−1	−1
6	+1	−3	0	+1	+3	−2	−4	−3	−1	0	−1	0	−2	−3	0	−2	+1	+3	−2	+1	−1
5	+3	+1	0	−2	0	+1	−1	−1	0	−1	−1	+3	+2	0	+1	+1	−3	0	−1	+5	−1
4	−1	−1	−1	−1	−2	−3	−1	−5	+1	−4	−3	−4	+1	−1	+4	−3	0	0	−1	+1	+1
3	+1	+1	+3	0	−2	−1	+3	−1	0	0	0	−1	+6	+2	+2	+1	−1	−1	−2	−3	+5
2	0	−3	−1	−2	−1	+2	−3	−4	+2	−4	−1	+2	−3	+3	0	+1	−1	0	−2	−1	+1
1	−2	−1	+1	0	−1	+3	+1	−3	−5	−3	+6	+3	0	+4	+2	−3	−1	−1	−2	0	+1
0	+1	−1	+1	+2	−3	−1	0	−4	−10	+5		0	+3	+7	0	0	0	−3	−3	+1	+1
1	−1	+1	+2	−1	−3	+3	−6	−2	0	−8	+7	+2	0	−1	−2	+1	0	+2	−2	0	−1
2	+1	−1	+3	0	+2	+6	−1	−3	−2	−10	−3	+2	0	0	+6	+6	−1	−2	0	−1	−1
3	+1	−3	+2	+2	−1	−1	−2	0	0	−2	−6	+1	−5	−3	+2	−1	−1	+2	+3	+1	+2
4	+1	+1	−2	+2	−3	+3	+5	+1	−2	+1	−2	−2	−2	−3	−2	−1	−1	0	+1	0	0
5	+1	0	−2	0	−2	+4	−1	−2	−1	−3	−4	−3	−2	+2	−2	+2	0	+1	+1	0	−2
6	−2	+1	+1	−1	+1	+1	−1	−1	−3	0	+1	−2	+3	+3	−2	−2	+3	+1	+4	−2	−1
7	+1	−2	+1	−1	+1	−1	+1	+3	−4	0	+4	0	−2	0	+3	−1	−1	−3	−1	−1	−1
8	+1	+1	−3	−1	−1	−2	−1	+1	+3	−1	−1	−1	−1	+2	+1	+1	+3	+3	−3	−1	−1
9	+3	−1	−1	−1	0	+2	−1	0	−1	+1	+3	−2	+1	0	−2	+1	0	+3	0	−1	−3
10	+3	−1	−2	−1	0	−2	−1	0	+1	0	−1	−1	+2	+3	−2	−1	−1	+1	−1	−3	+1

Koordinaten des Haufenschwerpunktes — 0,2; — 0,1.

Als Beispiel wollen wir zur Erläuterung kurz die Verhältnisse bei M 53 schildern. Der Haufen wurde in sieben Zonen eingeteilt, über die folgendes Täfelchen näheren Aufschluß gibt:

Zone	Grenzen von $\bar{n}$	N	s	ε_s	Theorie
1	4— 6	94	$\pm$ 2,3	$\pm$ 0,2	$\pm$ 2,2
2	7—10	105	2,7	0,2	2,9
3	11—15	67	3,4	0,3	3,6
4	16—22	52	3,6	0,4	4,4
5	23—40	47	5,7	0,6	5,5
6	41—70	39	6,3	0,7	7,0
7	$>$ 70	22	7,5	1,2	9,1

N ist die Zahl der Felder jeder Zone, s die berechnete Schwankung, ε_s ihr mittlerer Fehler; die letzte Spalte gibt die Werte von s, die nach der Theorie zu erwarten wären. Man sieht, daß mit Ausnahme der Werte der Zone 5 die berechneten Schwankungen stets kleiner sind als die theoretischen, ein Phänomen, das bei allen anderen Haufen wiederkehrt. In Fig. 4 sind die Ergebnisse für die fünf untersuchten Haufen zusammengefaßt. Eine Ausgleichung der Einzelwerte nach dem Ansatz $s = a\sqrt{\bar{n}}$ ergab $a = 0{,}85 \pm 0{,}03$, d. h. die empirischen Schwankungen betragen im Mittel nur 85 % der theoretisch zu erwartenden.

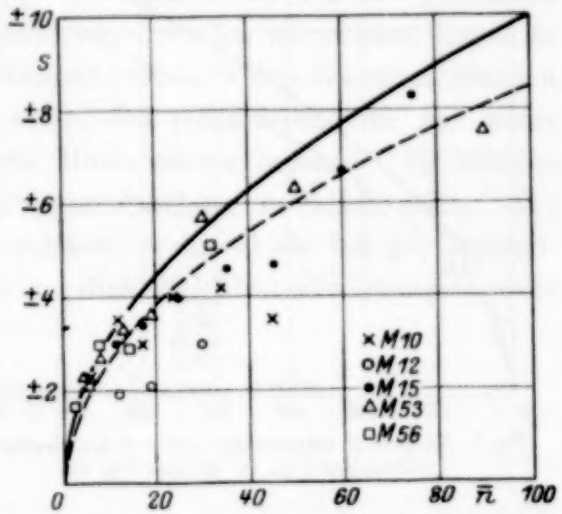


Fig. 4. Mittlere Schwankungen bei der Quadratnetzzählung in Abhängigkeit von der Sternanzahl. Die ausgezogene Kurve gibt den nach der Schwankungstheorie zu erwartenden Verlauf, während die gestrichelte Kurve durch Ausgleichung der empirischen Werte nach dem Ansatz $s = a\sqrt{\bar{n}}$ ermittelt wurde.

C. Die Sektorzählungen. Bei den Sektorzählungen dienen die Abweichungen der Sternanzahlen in den zwölf Sektoren eines Ringes gegen ihr Mittel als Material für die Anwendung der Schwankungstheorie. Das Apriorigewicht eines Sektors ist dabei $^1/_{12}$, so daß die Theorie die Beziehung $s = \sqrt{^{11}/_{12}\,\bar{n}} = 0{,}96\sqrt{\bar{n}}$ erwarten läßt. Es wurden die gleichen Haufen wie oben betrachtet; dabei mußte M 15 noch gesondert behandelt werden, da die Mittelpunktsbestimmung von Pease und Shapley unsicher schien und da eine Elliptizität vermutet wurde. Bei diesem

Haufen wurden die Abweichungen ε der zwölf Sektoren gegen ihr Mittel nach dem Ansatz

$$\varepsilon = a_1 \sin\varphi + a_2 \cos\varphi + a_3 \sin 2\varphi + a_4 \cos 2\varphi$$

ausgeglichen. Es ergab sich $a_1 = -8{,}5 \pm 4{,}0$, $a_2 = +3{,}3 \pm 4{,}0$, $a_3 = +4{,}1 \pm 4{,}0$, $a_4 = +5{,}8 \pm 4{,}0$, so daß man nur die Exzentrizität als verbürgt ansehen kann*. Erst die nach der Ausgleichung verbleibenden Reste wurden zur Prüfung der Schwankungstheorie benutzt. Die Ausgleichung reduzierte die Quadratsumme der Abweichungen auf die Hälfte, so daß die wirklichen Schwankungen nur 70% der ohne Berücksichtigung von Exzentrizität und Elliptizität erhaltenen Abweichungen betragen. Fig. 5 gibt die Resultate für alle fünf Haufen; die Ausgleichung $s = a\ 0{,}96\sqrt{n}$ ergibt hier $a = 0{,}85 \pm 0{,}03$. Es findet sich also in genauer Übereinstimmung mit dem bei der Quadratnetzzählung erhaltenen Ergebnis, daß die empirischen Schwankungen sich nur auf 85% der theoretisch zu erwartenden belaufen.

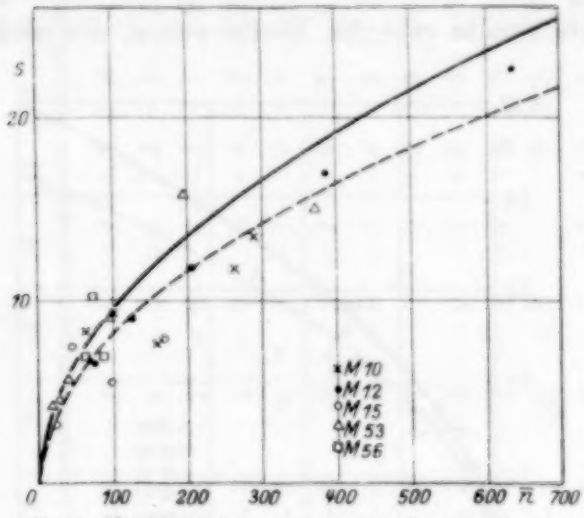


Fig. 5. Mittlere Schwankungen bei den Quadratnetzzählungen (vgl. im übrigen Fig. 4).

Die einfachste Deutung dieses Ergebnisses ist folgende: die wirkliche Verteilung der Haufensterne weist eine normale Dispersion auf, die dadurch systematisch verkleinert wird, daß der Beobachter an Stellen von zufällig hoher Dichte schwache Sterne sehr viel schwieriger auffassen kann als in Gebieten geringerer Dichte. Auffällig ist allerdings die besonders geringe Dispersion bei M 12, bei welchem die maximale Dichte, die nur in wenigen Zählfeldern auftritt, etwa 50 beträgt. Man hätte also erwarten können, daß dieser Haufen von dem erwähnten systematischen Fehler relativ schwach betroffen wird. Das Gegenteil scheint der Fall zu sein. Vielleicht darf man den Grund dafür in nicht ganz einwandfreien atmosphärischen Verhältnissen bei der Aufnahme suchen, da Pease und Shapley, l. c. S. 3, die Bemerkung „windy“ machen; denn

* Pease und Shapley, M. W. C. **129**, 17, und ten Bruggencate, Sternhaufen, S. 74, glauben bei M 15 eine Elliptizität gefunden zu haben, was aber mit den obigen Daten und der Fig. 2 kaum in Einklang zu bringen ist. Wenn überhaupt vorhanden, ist sie doch sehr klein und kaum zu verbürgen.

es ist klar, daß durch die Luftunruhe der Effekt vergrößert wird. Noch ein weiterer Einfluß kann eine scheinbare unternormale Dispersion erzeugen. Sobald nämlich das die Platte bedeckende Quadratnetz bei den beiden Zählungen nicht genau die gleiche Lage relativ zur Platte hat — wir erwähnten diese Möglichkeit schon oben —, werden die Schwankungen im Mittel beider Zählungen zwangläufig etwas geglättet. Doch sollte dieser Einfluß bei den Sektorzählungen verschwinden, da die einzelnen Abschnitte der Kreisringe bedeutend größer sind als die Zählquadrate. Wir glauben daher, daß er in unserem Falle überhaupt keine wesentliche Rolle spielt.

Es besteht also vorerst keine Veranlassung, die bekannten einfachen statistisch-dynamischen Untersuchungen über Kugelhaufen zu ersetzen durch die Betrachtung von Strömungsvorgängen, an die Kienle gedacht hat. Man darf unter gewissem Vorbehalt schließen, daß die gefundene Dispersion der in theoretischen Arbeiten zuweilen gemachten Annahme widerspricht, daß die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Sternen eines Haufens zu vernachlässigen seien, daß jeder Stern sich nur unter der Gesamtanziehung aller anderen Haufensterne bewege. Es scheint vielmehr, als ob die Wechselwirkungen durchaus merklich seien. Die Theorie hat hierauf Rücksicht zu nehmen, während sie bei der Behandlung des Sternsystems sehr wahrscheinlich die Wechselwirkungen nicht zu betrachten braucht.

Göttingen, Universitätssternwarte, Februar 1929.

Feinstrukturabsorptionskanten der Metalle und Metalloide im Röntgengebiet.

Von **B. Ray** und **P. C. Mahanti** in Calcutta.

(Eingegangen am 18. Februar 1929.)

Unter der Voraussetzung des Vorhandenseins freier Elektronen in Metallen und der mehrfachen Absorption wird die Natur der Feinstrukturabsorptionskanten von Metallen und Metalloiden im Röntgengebiet diskutiert. Die Fälle des Vanadins, Chlors und Schwefels werden ausführlich behandelt.

I. Metalle. Nach den Versuchen von Lindh und anderen weiß man, daß im allgemeinen bei der Untersuchung reiner Metalle keine Feinstrukturkanten (die von den sekundären Absorptionskanten zu unterscheiden sind) beobachtet werden. Wenn, wie gewöhnlich mit Kossel angenommen wird, die Feinstrukturkanten den Übergängen des Elektrons aus der *K*-Schale zu den verschiedenen optischen Niveaus des betrachteten Atoms zuzuschreiben sind, ist schwer zu verstehen, warum die Metalle keine solche Kanten haben. Das Nichterscheinen der Feinstrukturkanten bei der Benutzung von Metallplatten oder Metallkristallen (in Pulverform) als Absorbens läßt sich unter der Annahme erklären, daß in Metallen freie Elektronen vorhanden sind. Die primäre Absorptionskante entsteht durch den Übergang eines Elektrons von einer stationären Bahn innerhalb des Atoms zu einer anderen optischen Bahn, wobei beide Bahnen bestimmte Energiewerte haben. In Metallplatten kann man das äußerste Elektron bzw. die äußersten Elektronen als frei betrachten, und daher existieren die optischen Niveaus mit bestimmten Energiewerten, wie sie für gewöhnlich in den Dämpfen dieser Metalle beobachtet werden, in Wirklichkeit gar nicht. Der durch Absorption von Strahlung verursachte Übergang eines Elektrons von der *K*-Schale zur Atomperipherie setzt einfach das Elektron aus dem Atomverband in Freiheit, und solange seine Energie nicht hinreicht, bleibt es im Metall als solchem. Die weitere Energie, die nötig ist, um das Elektron aus dem Metall zu entfernen, hängt von der Natur des Materials und dem Kristallgitter ab und liegt im allgemeinen in der Größenordnung 4 bis 5 Volt. So wird in Metallen nicht nur die Feinstruktur nach Kossel fehlen, sondern es wird auch der intensivste Teil der kontinuierlichen Absorption auf ein Gebiet (von etwa 4 bis 5 Volt) zusammengedrängt sein, das kleiner ist als das Ionisierungspotential des betrachteten Atoms.

Diese Behauptung findet eine Stütze in den Arbeiten von Fricke (Al und Mg), Lindh (K, Ti, V, Cr, Mn und Fe) und Chamberlain (Ti, V, Cr) über Metalle. Obgleich also das Metall die von Kossel vorausgesagten Feinstrukturkanten wohl nicht hat, die nur in den Dämpfen dieser Elemente auftreten sollten, kann man in diesen Metallen mit Sicherheit sekundäre Absorptionskanten erwarten, die durch die Mehrfachabsorption der einfallenden Strahlung durch zwei oder mehrere Elektronen in verschiedenen Energieniveaus des betrachteten Atoms hervorgerufen werden (vgl. Ray, Nature, Nr. 17, 1928; Lindsay und Vorhees, Phil. Mag., Nov. 1928).

Im metallischen Vanadin hat Lindh eine sekundäre Absorptionskante in einem Abstand von 8,7 Volt von der Hauptkante beobachtet. Offenbar kann diese Kante nicht zu den Kosselschen Feinstrukturkanten gerechnet werden, da das Ionisierungspotential des Vanadins nur 6,5 Volt beträgt. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß diese Kante von der doppelten Strahlungsabsorption durch Elektronen der K- und der M_3-Schale kommt, deren Energiebetrag etwa 8 bis 9 Volt ist.

II. Metalloide und feste Körper. Dagegen ist die Hypothese, daß durch das Vorhandensein freier Elektronen das Fehlen der Feinstrukturkanten in Metallen, wenn diese als Absorptionsschirme benutzt werden, zu erklären ist, auf die Nichtmetalle sowohl bei Untersuchung in kristalliner Form (wie beim Schwefel) oder im Gaszustand (wie beim Chlor) nicht anwendbar. Um zu einem Verständnis der Kosselschen Feinstrukturkanten zu gelangen, müssen wir zunächst die Möglichkeit des Vorhandenseins virtueller optischer Bahnen, die für das Atom des Metalloids charakteristisch sind, bei seiner Benutzung als Absorptionsschirm untersuchen. Aber die aus der Kristallstruktur dieser festen Körper abgeleiteten Daten zeigen deutlich, daß der Abstand zweier „Atommitten" kaum Raum für das Auftreten solcher virtuellen optischen Bahnen zwischen ihnen läßt, weswegen die Feinstrukturkanten fehlen.

Die Analyse der Bandenspektren von Gasen wie Chlor deutet ferner auf die Möglichkeit, daß ein Molekül in seine Atome zerlegt wird, wenn ein Elektron der K-Schale aus dem Molekül herausgeschlagen wird. Diese Annahme führt dazu, daß Feinstrukturkanten möglicherweise nur in solchen Chloratomen auftreten. Messungen der K-Absorptionskante und der Emissionslinie $K\beta_1$ im Siegbahnschen Laboratorium weisen deutlich darauf hin, daß im normalen Absorptionsprozeß des Chloratoms (K_1) das Elektron der K-Schale nach M_2 gehoben wird. Um die sekundäre Absorptionskante (K_2) zu erklären, muß man annehmen,

daß das K-Elektron in diesen Atomen in die N_1-Schale gehoben ist. Aus optischen Daten ergibt sich die Energiedifferenz zwischen dem M_2- und N_1-Niveau zu etwa 8,5 Volt, während die Differenz $K_1 - K_2$ nur 7,8 Volt beträgt. Eine ähnliche Berechnung für Schwefel zeigt, daß bei normaler Absorption das K-Elektron nach N_1 gehoben wird (unter Verletzung des Auswahlprinzips). Um die zweite Absorptionsgrenze (K_2) zu erklären, muß man den doppelten Absorptionsprozeß in Betracht ziehen, der darauf hinausläuft, daß außer der normalen Absorption (K_1) ein zweites Elektron von M_2 nach N_1 springt. Der gemessene Abstand zwischen K_1 und K_2 beträgt 7,1 Volt, während der aus optischen Daten berechnete Wert 6,4 Volt ist. Die Breite der Absorptionskanten beträgt 4,1 bzw. 3,9 Volt und wird auf den Übergang des K-Elektrons ins Unendliche anstatt nur auf N_1 zurückgeführt. Der Energiewert von N_1 beträgt nach optischen Daten 3,8 Volt.

Interessant ist der Fall, daß Metalle in Verbindungen auftreten, in denen wir nicht mehr freie Elektronen vor uns haben. Die röntgenographische Kristallanalyse zeigt, daß der Abstand zwischen zwei „Atommitten" nicht groß genug ist, um Raum für virtuelle optische Bahnen, die für jedes Atom im Kristall charakteristisch wären, zu geben; daher können wir offensichtlich niemals Feinstrukturkanten dieser Elemente in der Verbindung beobachten.

Von Nuttall (Phys. Rev. **31**) und Lindsay und Vorhees (Phil. Mag., Nov. 1928) beobachtete sekundäre Kanten werden durch Mehrfachabsorption der Strahlung durch mehr als ein Elektron in den verschiedenen Schalen des in der untersuchten Verbindung vorhandenen Atoms erklärt. Der Unterschied der gemessenen Werte für die sekundären Kanten (Lindsay und Vorhees) desselben Atoms in verschiedenen chemischen Verbindungen kommt von der Energieänderung der äußeren Niveaus, die durch die Nachbarschaft anderer erregter Atome der Verbindung beeinflußt werden.

Wir schulden Herrn Professor M. N. Saha und Herrn Professor P. N. Ghosh unseren besten Dank für viel hilfreiche Kritik, die der Arbeit zugute kam.

Calcutta, University College of Science.

Zur Theorie des Radiometers.

Von **Paul S. Epstein** in Pasadena, Californien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Dezember 1927.)

Die Radiometerkraft auf eine Kreisscheibe von elliptischem Profil wird streng berechnet. Die Lösung ergibt die Einsteinsche Formel als charakteristischen Grenzfall für schlecht leitende Scheiben. Eine etwas ausführlichere Zusammenfassung findet sich am Schluß.

§ 1. Einleitung. Die Frage über die Druckverteilung in sehr verdünnten ungleichmäßig erwärmten Gasen ist durch die Arbeiten von Knudsen genügend geklärt. Dagegen herrscht über den Radiometereffekt in verhältnismäßig dichten Gasen keine vollständige Klarheit, obwohl die Grundlagen für eine Theorie desselben bereits von Maxwell* gegeben wurden. Ein theoretischer Versuch wurde von Edith Einstein** unternommen; allein Hettner*** zeigte, daß die an sich richtigen Berechnungen von Frl. Einstein nicht das Wesen der Erscheinung treffen. Hettners theoretische und experimentelle Arbeiten haben viel zur Klärung der einschlägigen Fragen beigetragen. Unter anderem wies er auf den bereits von Maxwell betonten Umstand hin, daß an einem unendlichen ebenen Schirm überhaupt keine Radiometerkräfte erster Ordnung auftreten würden. Dies gab A. Einstein**** Veranlassung zu der Bemerkung, daß sich bei begrenzten Schirmen der ganze Vorgang auf einer Randpartie von der Breite der freien Weglänge abspielen müßte. Indem er näherungsweise für diese Zone den Wert der radiometrischen Kraft einsetzt, der für sehr große freie Weglängen im Gase gilt, erhält er pro Längeneinheit des Schirmrandes

$$K = -\tfrac{1}{2} p_0 \frac{l^2}{T_0} \frac{dT_0}{dx}, \tag{1}$$

wo p_0 den Druck, l die freie Weglänge und T_0 die absolute Temperatur bedeutet, dT_0/dx ist das im Gase (in größeren Entfernungen vom Schirm) herrschende Wärmegefälle. Ich möchte gleich hier darauf hinweisen, daß in Einsteins Festsetzung über die Randzone eine Annahme enthalten ist. Nämlich die Annahme, daß die Entfernung, auf der sich ein

* J. C. Maxwell, Collected Papers II, 681—712, 1879. Cambridge 1890.
** Edith Einstein, Ann. d. Phys. **69**, 241, 1922.
*** G. Hettner, ZS. f. Phys. **27**, 12, 1924.
**** A. Einstein, ebenda, S. 1.

homogener Wärmestrom herstellt, wesentlich von der Leitfähigkeit der Luft bedingt ist, so daß man eine Übereinstimmung mit der Erfahrung nur dann erwarten wird, wenn das Schirmmaterial eine wesentlich geringere Leitfähigkeit besitzt als die Luft. Im entgegengesetzten Fall eines gut leitenden Schirmes wird man einen Einfluß der Dicke und der Form des Schirmprofils auf die Endformel erwarten.

§ 2. Problemstellung. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, für charakteristische Fälle die Temperatur- und Strömungsverteilung in einem Gase genau durchzurechnen. Wir setzen die freie Weglänge als klein gegen die Dimensionen des Schirmes und sogar gegen den Krümmungsradius des Randprofils desselben voraus. Zur Grundlage unserer Theorie nehmen wir die von Maxwell* abgeleiteten hydrodynamischen Gleichungen in einem ungleichmäßig erwärmten verdünnten Gase. Diese Gleichungen waren von Maxwell nur für den Fall gegeben, daß sich die Moleküle wie nach der umgekehrten fünften Potenz der Entfernung abstoßende Kraftzentren verhalten. Neuerdings haben mehrere Autoren** wieder das Studium der Hydrodynamik auf statistischer Grundlage aufgenommen und in einer Reihe von wichtigen Arbeiten die Maxwellschen Ergebnisse für kugelsymmetrische Moleküle von beliebiger Beschaffenheit erweitert. So hat insbesondere Jones*** die den Maxwellschen entsprechenden Gleichungen bis auf die zweiten Ableitungen berechnet. Bei der Vergleichung des Jonesschen Resultats mit dem Maxwellschen zeigt es sich, daß für stationäre Zustände der Unterschied nur in Gliedern zweiter Ordnung liegt. Da man nach dem Vorgange von Stokes quadratische Glieder zu vernachlässigen pflegt, so sind die beiden Gleichungssysteme für alle praktischen Zwecke identisch. Macht man diese Vernachlässigung, die für die Anwendungen, welche wir im Auge haben, unzweifelhaft berechtigt ist, so zerfallen die Gleichungen im stationären Falle in zwei unabhängige Systeme: 1. Die gewöhnlichen Stokes-Navierschen Gleichungen der Hydrodynamik:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_2 \mathfrak{u} &= \frac{1}{\mu} \operatorname{grad} p, \\ \operatorname{div} \mathfrak{u} &= \varrho. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

---

* J. C. Maxwell, l. c.

** D. Enskog, Phys. ZS. **12**, 58, 1911; Inaug. Diss. Upsala, 1917. Pidduck, Proc. London Math. Soc. **15**, 89, 1915. S. Chapman, Phil. Trans. (A) **216**, 279, 1916; **217**, 115, 1918.

*** J. E. Jones, Phil. Trans. (A) **223**, 1, 1922. Vgl. auch Y. Rocard, Ann. de phys. **8**, 5, 1927.

wobei u den Geschwindigkeitsvektor bedeutet, μ den Koeffizienten der inneren Reibung, ϱ die Dichte und p den Druck. 2. Die gewöhnliche Wärmeleitungsgleichung

$$\Delta_2 T = 0. \tag{3}$$

Es sind also das hydrodynamische und das Wärmeleitungsproblem zunächst unabhängig voneinander zu behandeln. Die Verbindung zwischen beiden wird durch die gleichfalls von Maxwell gefundene Tatsache hergestellt, daß der tangentiale Temperaturgradient $\partial T/\partial s$ an der Oberfläche eines festen Körpers eine Tangentialströmung des umgebenden Gases hervorruft, deren Gleitgeschwindigkeit u_s an der Oberfläche durch die Beziehung

$$u_s = \frac{3}{4} \frac{\mu}{\varrho_0 T_0} \frac{\partial T}{\partial s} \tag{4}$$

gegeben ist.

Aus Geschwindigkeit und Temperatur läßt sich der im Gase herrschende Spannungstensor berechnen:

$$P_{xx} = p_{xx} + C_{xx}, \quad P_{xy} = p_{xy} + C_{xy} \quad \text{usw.}, \tag{5}$$

wobei der erste Term der gewöhnliche hydrodynamische Tensor ist:

$$p_{xx} = -p + 2\mu \frac{\partial u_x}{\partial x}, \quad p_{xy} = \mu \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \quad \text{usw.}, \tag{6}$$

der zweite ein thermischer Spannungstensor:

$$C_{xx} = -3\alpha \frac{\mu^2}{\varrho_0 T_0} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad C_{xy} = -3\alpha \frac{\mu^2}{\varrho_0 T_0} \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y}, \quad \cdots \tag{7}$$

Es bedeutet hier α einen numerischen Faktor, welcher von der Natur der Gasmoleküle abhängt. Nach Jones ist er gleich 1 für Moleküle, die sich nach der umgekehrten fünften Potenz abstoßen, gleich 0,8 für vollkommen elastische Kugeln.

Um zunächst das Verfahren klarzumachen, wollen wir die Rechnung zuerst für einen besonders einfachen Fall durchführen, nämlich für eine Kugel, wobei wir auf vorhandene allgemeine Formeln zurückgreifen können (§ 3). Das eigentliche Hauptproblem wird die Behandlung des Falles einer Scheibe sein, die wir durch ein sehr abgeflachtes Rotationsellipsoid approximieren wollen.

§ 3. Durchführung der Rechnungen im Falle der Kugel. Wir beschreiben das Medium um die Kugel vom Radius a durch ein System von Polarkoordinaten r, ϑ, φ, und wir bezeichnen ferner die

Richtung der polaren Achse als x-Richtung: $x = r\cos\vartheta$. Für das hydrodynamische Problem können wir die Lösung benutzen*:

$$\left.\begin{aligned} u_r &= \left(U - \frac{2B}{r^3} + \frac{A}{\mu r}\right)\cos\vartheta, \\ u_\vartheta &= -\left(U + \frac{B}{r^3} + \frac{A}{2\mu r}\right)\sin\vartheta, \\ u_\varphi &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

und für die Schubspannung:

$$p_{rx} = -\frac{x}{r}p_0 + \left(Ar - \frac{6\mu B}{r}\right)\frac{\partial}{\partial x}\frac{x}{r^3} - \frac{A}{r^2}. \tag{9}$$

Diese Lösung setzt eine homogene Strömung im Unendlichen von der Geschwindigkeit U voraus. In unserem Falle existiert eine solche Strömung nicht: $U = 0$; ferner muß die Normalgeschwindigkeit an der Oberfläche der Kugel verschwinden: $u_r = 0$ für $r = a$. Dies gibt vermöge unseres Ausdrucks für u_r eine Beziehung zwischen A und B.

$$B = \frac{Aa^2}{2\mu}.$$

Die Gleichungen reduzieren sich auf das System mit nur einem unbestimmten Koeffizienten A:

$$\left.\begin{aligned} u_r &= \frac{A}{\mu}\left(\frac{1}{r} - \frac{a^2}{r^3}\right)\cos\vartheta, \quad u_\vartheta = -\frac{A}{2\mu}\left(\frac{a^2}{r^3} + \frac{1}{r}\right)\sin\vartheta, \\ p_{rx} &= -\frac{x}{r}p_0 + A\left(r - \frac{3a^2}{r}\right)\frac{\partial}{\partial x}\frac{x}{r^3} - \frac{A}{r^2}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Der Koeffizient A wird durch den an der Oberfläche der Kugel herrschenden Temperaturgradienten bestimmt. Es ist also nötig, das Wärmeleitungsproblem zu lösen. Da wir den Fall der Kugel nur der mathematischen Durchsichtigkeit wegen behandeln, werden wir uns mit der Annahme begnügen, die Kugel befinde sich in einem Gasraum, in welchem (in großer Entfernung von der Kugel) ein homogenes Temperaturfeld vom Gradienten g herrscht.

Die Behandlung ist zur Genüge bekannt. Als Lösung der Gleichung (3) müssen wir für das Äußere der Kugel ansetzen:

$$T_a = g\,r\cos\vartheta + B\frac{\cos\vartheta}{r^2},$$

für das Innere:

$$T_i = C\,r\cos\vartheta,$$

* Vgl. z. B. H. Lamb, Hydrodynamics, S. 565. Cambridge 1924.

während an der Oberfläche $r = a$ die beiden Stetigkeitsbedingungen gelten:

$$T_i = T_a, \quad \varkappa_i \frac{\partial T_i}{\partial r} = \varkappa_a \frac{\partial T_a}{\partial r},$$

wo $\varkappa_i$, $\varkappa_a$ die Wärmeleitfähigkeiten im Material der Kugel und im umgebenden Gasmedium bedeuten.

Es folgt für die Temperatur

$$T_a = \left(r + \frac{\varkappa_a - \varkappa_i}{\varkappa_i + 2\varkappa_a} \frac{a^3}{r^2}\right) g \cos\vartheta, \tag{11}$$

und für den Gradienten an der Oberfläche

$$\frac{\partial T}{\partial s} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial \vartheta} = -\frac{3\varkappa_a g}{2\varkappa_a + \varkappa_i} \sin\vartheta. \tag{12}$$

Vermöge der Maxwellschen Beziehung (4) haben wir nach (10) und (12)

$$A = \frac{9}{4} \frac{\varkappa_a}{2\varkappa_a + \varkappa_i} \frac{\mu^2}{\varrho_0 T_0} g.$$

Andererseits brauchen wir das Flächenintegral der Schubspannungen über die Kugel

$$K = 2\pi a^2 \int_0^\pi p_{xr} \sin\vartheta \, d\vartheta = 6\pi A \int_0^\pi (2\cos^2\vartheta - 1) \sin\vartheta \, d\vartheta = -4\pi A.$$

Also

$$K = -\frac{9\pi\varkappa_a}{2\varkappa_a + \varkappa_i} \frac{\mu^2}{\varrho_0 T_0} g. \tag{13}$$

Zu diesem Ausdruck tritt noch das Integral über die thermischen Schubspannungen, welches nach (7) und (11) gleich ist

$$K_T = 2\pi a^2 \int_0^\pi \frac{\partial^2 T}{\partial r \, \partial x} \sin\vartheta \, d\vartheta = \frac{C}{a^2} \int_0^\pi (1 - 3\cos^2\vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta = 0.$$

In § 12 werden wir sehen, daß dieses letzte Resultat nicht bloß für die Kugel, sondern für jeden Körper gilt. Demnach liefern die thermischen Spannungen keinen Beitrag, und der Ausdruck (13) stellt die gesamte radiometrische Kraft auf die Kugel dar, womit unsere Aufgabe gelöst ist.

Es ist zu bemerken, daß strenggenommen ganz stationäre Verhältnisse bei diesem Wärmeleitungsproblem nie erreicht werden können. Die von der Kugel herrührende Zusatztemperatur ist nämlich $B\cos\vartheta/r^2$, und daher wird die Wärmemenge, welche nötig ist, um im ganzen Raume eine solche Verteilung zu erzeugen, unendlich. Jedoch sind für unsere

Theorie nur die Vorgänge von Belang, welche in unmittelbarer Umgebung der Kugel stattfinden, und hier wird sich schon bald ein Wärmegleichgewicht herstellen, welches nicht wesentlich von dem von uns benutzten Gesetz verschieden ist. Übrigens ist ja bekanntlich auch die hydrodynamische Lösung (8) mit demselben Schönheitsfehler behaftet. Auch hier sind jedoch die Geschwindigkeiten in der Umgebung der Kugel korrekt dargestellt, und das ist alles, worauf es ankommt.

§ 4. Zusammenstellung einiger Formeln für die Behandlung der Scheibe. Wir führen elliptische Koordinaten ein durch die Transformation

$$\left.\begin{aligned} x = a\lambda\nu, \quad y = \widetilde{\omega}\cos\varphi, \quad z = \widetilde{\omega}\sin\varphi, \\ \widetilde{\omega} = a\sqrt{\lambda^2+1}\,\sqrt{1-\nu^2}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Das Linienelement drückt sich in diesen Koordinaten so aus:

$$\left.\begin{aligned} ds^2 = L^2\,d\lambda^2 + N^2\,d\nu^2 + \widetilde{\omega}^2\,d\varphi^2, \\ L = a\sqrt{\frac{\lambda^2+\nu^2}{\lambda^2+1}}, \quad N = a\sqrt{\frac{\lambda^2+\nu^2}{1-\nu^2}}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Der Laplacesche Operator gewinnt die Gestalt

$$\Delta_2\Psi = \frac{1}{a^2(\lambda^2+\nu^2)}\left\{\frac{\partial}{\partial\lambda}\left[(\lambda^2+1)\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda}\right] + \frac{\partial}{\partial\nu}\left[(1-\nu^2)\frac{\partial\Psi}{\partial\nu}\right] + \left(\frac{1}{1-\nu^2} - \frac{1}{\lambda^2+1}\right)\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}\right\}. \tag{16}$$

Die Laplacesche Gleichung $\Delta_2\Psi = 0$ läßt sich demnach durch den Ansatz lösen:

$$\Psi = \sum_n \sum_s A_{ns}\,Q_n^s(\lambda)\,P_n^s(\nu)\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} s\varphi, \tag{17}$$

wo die Funktionen $P_n^s(\nu)$, $Q_n^s(\lambda)$ zugeordnete Kugelfunktionen bedeuten und den Gleichungen genügen

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{d\nu}\left[(1-\nu^2)\frac{dP_n^s}{d\nu}\right] + \left[n(n+1) - \frac{s^2}{1-\nu^2}\right]P_n^s = 0, \\ \frac{d}{d\lambda}\left[(\lambda^2+1)\frac{dQ_n^s}{d\lambda}\right] - \left[n(n+1) - \frac{s^2}{\lambda^2+1}\right]Q_n^s = 0. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Für die Anwendungen werden wir nur die Fälle $s = 0$ und $s = 1$ brauchen. Die Funktionen $P_n^0 = P_n$ sind die gewöhnlichen Legendreschen Koeffizienten, während wir $Q_n^0 = Q_n$ für $\lambda = \infty$ verschwindend wählen müssen, so daß sie Kugelfunktionen zweiter Art sind. Insbesondere

$$Q_0 = \operatorname{arccot}\lambda, \quad Q_1 = \lambda\operatorname{arccot}\lambda - 1. \tag{19}$$

Für $s = 1$ gelten die Beziehungen

$$P_n^1(\nu) = \sqrt{1-\nu^2}\,\frac{dP_n}{d\nu}, \quad Q_n^1(\lambda) = \sqrt{\lambda^2+1}\,\frac{dQ_n}{d\lambda}. \tag{20}$$

Die folgenden Rekursionsformeln werden für uns von Nutzen sein:

$$\left.\begin{aligned}(2n+1)\,\nu P_n &= (n+1)P_{n+1} + nP_{n-1},\\ (2n+1)\,\lambda Q_n &= (n+1)Q_{n+1} - nQ_{n-1},\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

$$\left.\begin{aligned}(2n+1)\,\nu P_n^1 &= nP_{n+1}^1 + (n+1)P_{n-1}^1,\\ (2n+1)\,\lambda Q_n^1 &= nQ_{n+1}^1 - (n+1)Q_{n-1}^1,\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

$$\left.\begin{aligned}(2n+1)\sqrt{1-\nu^2}\,P_n &= P_{n+1}^1 - P_{n-1}^1,\\ (2n+1)\sqrt{\lambda^2+1}\,Q_n &= Q_{n+1}^1 + Q_{n-1}^1,\end{aligned}\right\} \tag{23}$$

$$\left.\begin{aligned}(2n+1)\sqrt{1-\nu^2}\,P_n^1 &= -n(n+1)(P_{n+1} - P_{n-1})\\ &= (2n+1)(1-\nu^2)\frac{dP_n}{d\nu},\\ (2n+1)\sqrt{\lambda^2+1}\,Q_n^1 &= n(n+1)(Q_{n+1} + Q_{n-1})\\ &= (2n+1)(\lambda^2+1)\frac{dQ_n}{d\lambda},\end{aligned}\right\} \tag{24}$$

$$\left.\begin{aligned}\nu\frac{d}{d\nu}\left(\sqrt{1-\nu^2}\,P_n^1\right) &= -\frac{n(n+1)}{2n+1}\left[(n+1)P_{n+1} + nP_{n-1}\right],\\ \lambda\frac{d}{d\lambda}\left(\sqrt{\lambda^2+1}\,Q_n^1\right) &= \frac{n(n+1)}{2n+1}\left[(n+1)Q_{n+1} - nQ_{n-1}\right].\end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Schließlich wollen wir noch die Werte von P_n^1, Q_n, Q_n^1 für $\nu = 0$ bzw. für $\lambda = 0$ angeben.

$$\left.\begin{aligned}P_1^1(0) &= 1, & P_{2n+1}^1(0) &= (-1)^n\frac{3\cdot5\ldots(2n+1)}{2\cdot4\ldots2n},\\ Q_1(0) &= -1, & Q_{2n+1}(0) &= -\frac{2\cdot4\ldots2n}{3\cdot5\ldots(2n+1)},\\ Q_1^1(0) &= \frac{\pi}{2}, & Q_{2n+1}^1(0) &= \frac{3\cdot5\ldots(2n+1)}{2\cdot4\ldots2n}\cdot\frac{\pi}{2}.\end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Für sehr große Werte von λ:

$$\left.\begin{aligned}Q_0 &= \frac{1}{\lambda}, & Q_n(\lambda) &= (-1)^n\frac{1\cdot2\ldots n}{3\cdot5\ldots(2n+1)}\frac{1}{\lambda^{n+1}},\\ Q_0^1 &= -\frac{1}{\lambda}, & Q_n^1(\lambda) &= (-1)^{n+1}\frac{2\cdot3\ldots(n+1)}{3\cdot5\ldots(2n+1)}\frac{1}{\lambda^{n+1}}.\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Wir werden ferner noch die folgenden Größen brauchen:

$$\left.\begin{aligned}\cos(\lambda, x) &= -\cos(\nu, \tilde{\omega}) = \nu\sqrt{\frac{\lambda^2+1}{\lambda^2+\nu^2}} = L\frac{\partial\lambda}{\partial x} = -N\frac{\partial\nu}{\partial\tilde{\omega}},\\ \cos(\lambda, \tilde{\omega}) &= \cos(\nu, x) = \lambda\sqrt{\frac{1-\nu^2}{\lambda^2+\nu^2}} = L\frac{\partial\lambda}{\partial\tilde{\omega}} = N\frac{\partial\nu}{\partial x}.\end{aligned}\right\} \quad (28)$$

§ 5. Das hydrodynamische Problem in elliptischen Koordinaten. Wenn man, wie üblich, die Trägheitsglieder vernächlässigt, schreiben sich die hydrodynamischen Gleichungen nach (2) in der bekannten Weise

$$\Delta_2 \mathfrak{v} = \frac{1}{\mu}\operatorname{grad} p, \quad \operatorname{div}\mathfrak{v} = 0. \quad (29)$$

Bildet man die Divergenz der ersten Gleichung, so ergibt sich unter Beachtung der zweiten

$$\Delta_2 p = 0, \quad (30)$$

und nach (17), falls p axiale Symmetrie besitzt,

$$p = \sum_n p_n, \quad p_n = C_n Q_n(\lambda) P_n(\nu). \quad (31)$$

Für die Ableitungen von p findet man mit Hilfe der Formeln (28), (20) und (22)

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial p_n}{\partial x} &= \frac{n(n+1)}{2n+1}\frac{C_n}{a(\lambda^2+\nu^2)}\left[P_{n+1}(\nu)Q_{n-1}(\lambda) + P_{n-1}(\nu)Q_{n+1}(\lambda)\right],\\ \frac{\partial p_n}{\partial\tilde{\omega}} &= -\frac{1}{2n+1}\frac{C_n}{a(\lambda^2+\nu^2)}\left[P^1_{n+1}(\nu)Q^1_{n-1}(\lambda) + P^1_{n-1}(\nu)Q^1_{n+1}(\lambda)\right].\\ \frac{\partial p_n}{\partial y} &= \frac{\partial p_n}{\partial\tilde{\omega}}\cos\varphi, \qquad \frac{\partial p_n}{\partial z} = \frac{\partial p_n}{\partial\tilde{\omega}}\sin\varphi.\end{aligned}\right\} \quad (32)$$

Aus Symmetriegründen folgt ferner

$$v_y = v_{\tilde{\omega}}\cos\varphi, \quad v_z = v_{\tilde{\omega}}\sin\varphi.$$

Man findet leicht partikulare Integrale der ersten Gleichung (29), indem man bemerkt, daß

$$\Delta_2\psi = \frac{B}{a^2(\lambda^2+\nu^2)} P_\alpha(\nu) Q_\beta(\lambda)$$

das Integral besitzt

$$\psi = \frac{B}{(\beta-\alpha)(\alpha+\beta+1)} P_\alpha(\nu) Q_\beta(\lambda),$$

ebenso die Gleichung

$$\Delta_2 \psi = \frac{B}{a^2 (\lambda^2 + \nu^2)} P_\alpha^1 (\nu) Q_\beta^1 (\lambda) \cos \varphi$$

das Integral

$$\psi = \frac{B}{(\beta - \alpha)(\beta + \alpha + 1)} P_\alpha^1 (\nu) Q_\beta^1 (\lambda) \cos \varphi.$$

Die partikularen Integrale lauten

$$\left.\begin{aligned} v_x^{(n)} &= A_n n (n+1) [Q_{n+1}(\lambda) P_{n-1}(\nu) - Q_{n-1}(\lambda) P_{n+1}(\nu)], \\ v_{\widetilde{\omega}}^{(n)} &= -A_n [Q_{n+1}^1(\lambda) P_{n-1}^1(\nu) - Q_{n-1}^1(\lambda) P_{n+1}^1(\nu)], \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt wurde:

$$A_n = a C_n / 2 \mu (2n+1)^2.$$

Die allgemeine Lösung erhält man, indem man zu diesen Ausdrücken ein Integral der homogenen Gleichung in der Form (17) hinzuaddiert. Man kann hiervon Gebrauch machen, um Ausdrücke $v_x, v_{\widetilde{\omega}}$ zu finden, welche auch der zweiten Gleichung (29) genügen. Solche Ausdrücke sind z. B. die folgenden:

$$\left.\begin{aligned} v_x^{(n)} &= A_n n (n+1) \Big[Q_{n-1} P_{n-1} - Q_{n-1} P_{n+1} - \frac{2}{n+1} Q_{n+1} P_{n+1} \\ &\qquad - \frac{2}{n} Q_{n-1} P_{n-1} \Big], \\ v_{\widetilde{\omega}}^{(n)} &= -A_n [Q_{n+1}^1 P_{n-1}^1 - Q_{n-1}^1 P_{n+1}^1], \end{aligned}\right\} \quad (34)$$

wie man sich auf Grund der in § 4 zusammengestellten Formeln überzeugt.

Wir wollen noch die krummlinigen Komponenten der Strömungsgeschwindigkeit angeben:

$$\left.\begin{aligned} v_\lambda &= \frac{1}{\sqrt{\lambda^2 + \nu^2}} [\nu \sqrt{\lambda^2 - 1}\, v_x + \lambda \sqrt{1 - \nu^2}\, v_{\widetilde{\omega}}], \\ v_\nu &= \frac{1}{\sqrt{\lambda^2 + \nu^2}} [\lambda \sqrt{1 - \nu^2}\, v_x - \nu \sqrt{\lambda^2 + 1}\, v_{\widetilde{\omega}}]. \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Daher:

$$\begin{aligned} v_\lambda^{(n)} = \frac{A_n}{\sqrt{\lambda^2 + \nu^2}} \Big\{ & \frac{n-1}{(2n-1)^2} [(n-2)(2n+1) Q_n^1 - 2(n+1) Q_{n-2}^1] P_{n-2} \\ & + \Big[\frac{n(n+1)(2n+1)}{(2n+3)^2} Q_{n+2}^1 - 2 \Big(\frac{n(n+1)}{(2n-1)^2} + \frac{n(n+1)}{(2n+3)^2} \\ & + \frac{1}{(2n-1)(2n+3)} \Big) Q_n^1 - \frac{n(n+1)(2n+1)}{(2n-1)^2} Q_{n-2}^1 \Big] P_n \\ & - \frac{n+2}{(2n+3)^2} [(n+3)(2n+1) Q_n^1 + 2n Q_{n+2}^1] P_{n+2} \Big\}; \end{aligned} \quad (36)$$

$$v_\nu^{(n)} = \frac{A_n}{\sqrt{\lambda^2+\nu^2}}\left\{\frac{n+1}{(2n-1)^2}\,[n(2n+1)\,Q_n - 2(n-1)\,Q_{n-2}]\,P_{n-2}^1\right.$$
$$+\left[\frac{(n+2)(n+3)(2n+1)}{(2n+3)^2}\,Q_{n+2} - 2\left(\frac{n(n+1)}{(2n-1)^2}+\frac{n(n+1)}{(2n+3)^2}\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{1}{(2n-1)(2n+3)}\right)Q_n - \frac{(n-1)(n-2)(2n+1)}{(2n-1)^2}\,Q_{n-2}\right]P_n^1$$
$$\left.-\frac{n}{(2n+3)^2}\,[(n+1)(2n+1)\,Q_n + 2(n+2)\,Q_{n+2}]\,P_{n+2}^1\right\}. \qquad (36')$$

§ 6. Einführung der Grenzbedingungen. Die eben angegebene Lösung ist noch immer nicht ganz allgemein. Wir können ihr eine Verteilung überlagern, welche für sich die inhomogenen Gleichungen (29) und die Kontinuitätsgleichung befriedigt. Gehen wir z. B. von einem Potential

$$\psi_n = a\,B_n\,P_n(\nu)\,Q_n(\lambda)$$

aus, welches ja der Laplaceschen Gleichung $\Delta_2\psi = 0$ genügt, so ist offenbar der Gradient dieses Potentials eine solche Verteilung. In der Tat genügt jede kartesische Komponente des Gradienten gleichfalls der Laplaceschen Gleichung, während die Divergenz desselben verschwindet. Die entsprechenden Strömungsgeschwindigkeiten

$$\left.\begin{aligned} v_\lambda' &= \frac{\partial\psi}{\partial s_\lambda} = \frac{B_n}{\sqrt{\lambda^2+\nu^2}}\,P_n(\nu)\,Q_n^1(\lambda), \\ v_\nu' &= \frac{\partial\psi}{\partial s_\nu} = \frac{B_n}{\sqrt{\lambda^2+\nu^2}}\,P_n^1(\nu)\,Q_n(\lambda) \end{aligned}\right| \qquad (37)$$

darf man demnach den Ausdrücken (36) überlagern. Wir machen hiervon Gebrauch, um eine Lösung aufzubauen, welche einer der Grenzbedingungen an unserer festen Scheibe genügt. Es sei die Oberfläche der Scheibe gegeben durch $\lambda = \lambda_0$, wobei λ_0 als sehr klein angenommen wird, so daß man bereits die erste Potenz von λ_0 vernachlässigen und $Q_n(\lambda_0)$, $Q_n^1(\lambda_0)$ durch $Q_n(0)$, $Q_n^1(0)$ ersetzen darf. Vermöge (26) kann man dann die Ausdrücke für ungerade n (36) auf die Form bringen:

$$v_{\lambda 0}^{(n)} = \frac{A_n}{\sqrt{\lambda_0^2+\nu^2}}\left\{\frac{n^2-2n-2}{2n-1}\,P_{n-2}\,Q_{n-2}^1 + \left(\frac{n^2-2n-2}{2n-1}\right.\right.$$
$$\left.\left.-\frac{n^2+4n+1}{2n+3}\right)\cdot P_n\,Q_n^1 - \frac{n^2+4n+1}{2n+3}\,P_{n+2}\,Q_{n+2}^1\right\}, \qquad (38)$$

$$v_{\nu 0}^{(n)} = \frac{A_n}{\sqrt{\lambda_0^2+\nu^2}}\left\{\frac{(n+1)(n-1)}{2n-1}\,P_{n-2}^1\,Q_{n-2} + \left(\frac{(n-1)(n+1)}{2n-1}\right.\right.$$
$$\left.\left.-\frac{n(n+2)}{2n+3}\right)P_n^1\,Q_n - \frac{n(n+2)}{2n+3}\,P_{n+2}^1\,Q_{n+2}\right\}. \qquad (38')$$

Wir wollen nun nach der Lösung fragen, für welche die Normalgeschwindigkeit an der Oberfläche der Scheibe verschwindet. Wir können dies offenbar erreichen, indem wir Ausdrücke vom Typus (37) hinzufügen mit Koeffizienten, welche den Koeffizienten von $v_{\lambda 0}^{(n)}$ entgegengesetzt gleich sind. Wir setzen also

$$v_\lambda' = -\frac{A_n}{\sqrt{\lambda^2+\nu^2}}\left\{\frac{n^2-2n-2}{2n-1}P_{n-2}Q_{n-2}^1+\left(\frac{n^2-2n-2}{2n-1}\right.\right.$$
$$\left.\left.-\frac{n^2+4n+1}{2n+3}\right)P_nQ_n^1-\frac{n^2+4n+1}{2n+3}P_{n+2}Q_{n+2}^1\right\}, \tag{39}$$

$$v_\nu' = -\frac{A_n}{\sqrt{\lambda^2+\nu^2}}\left\{\frac{n^2-2n-2}{2n-1}P_{n-2}^1Q_{n-2}+\left(\frac{n^2-2n-2}{2n-1}\right.\right.$$
$$\left.\left.-\frac{n^2+4n+1}{2n+3}\right)P_n^1Q_n-\frac{n^2+4n+1}{2n+3}P_{n+2}^1Q_{n+2}\right\}. \tag{39'}$$

Die Gesamtgeschwindigkeit bezeichnen wir mit u:

$$u_\lambda^{(n)} = v_\lambda^{(n)} + v_\lambda', \quad u_\nu^{(n)} = v_\nu^{(n)} + v_\nu'. \tag{40}$$

Es kommt uns im wesentlichen auf die Tangentialgeschwindigkeit $u_{\nu 0}^{(n)}$ an der Oberfläche der Scheibe an. Dieselbe ergibt sich zu

$$u_{\nu 0}^{(n)} = \frac{(2n+1)A_n}{\sqrt{\lambda_0^2+\nu^2}}\left\{\frac{1}{2n-1}P_{n-2}^1Q_{n-2}+\left(\frac{1}{2n-1}+\frac{1}{2n+3}\right)P_n^1Q_n\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2n+3}P_{n+2}^1Q_{n+2}\right\}. \tag{41}$$

Mit Hilfe der Formeln (26) sieht man, daß dieser Ausdruck für $\nu = 0$, d. h. am Rande der Scheibe, verschwindet.

§ 7. Ergänzungen für den Fall $n = 1$. Wenn $n = 1$ ist, tritt die Schwierigkeit auf, daß in unseren Ausdrücken die Größen P_{-1}, Q_{-1} usw. erscheinen, welche wir noch nicht definiert haben. Es ist aber leicht zu sehen, daß alle Rekursionsformeln des § 4 ihre Gültigkeit behalten, wenn wir die folgenden Definitionen einführen:

$$P_{-1} = P_0^1 = P_{-1}^1 = 0,$$
$$Q_0^1 = -\frac{1}{\sqrt{\lambda^2+1}}, \quad Q_{-1}^1 = \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2+1}}, \quad (nQ_{n-1})_{n=0} = -1. \tag{42}$$

Alle diese Funktionen sind wirklich Lösungen der mit den entsprechenden Parametern versehenen Gleichungen (18). Wir erhalten auf diese Weise aus (36) und (37) für die Gesamtgeschwindigkeit

$$\left.\begin{aligned} u_\lambda^{(1)} &= \frac{3A_1}{\sqrt{\lambda^2+\nu^2}}\left[\left(\frac{2}{25}Q_3^1-\frac{3}{25}Q_1^1-2Q_{-1}^1\right)P_1+\frac{4}{25}(2Q_3^1-3Q_1^1)P_3\right],\\ u_\nu^{(1)} &= \frac{3A_1}{\sqrt{\lambda^2+\nu^2}}\left[\left(\frac{12}{25}Q_3-\frac{3}{25}Q_1-1\right)P_1^1+\frac{2}{25}(4Q_3-Q_1)P_3^1\right]. \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Für die Oberfläche $\lambda = \lambda_0$ ($\lambda_0 \to 0$) gibt dies in der Tat

$$\left.\begin{aligned} u_{\lambda 0}^{(1)} &= 0,\\ u_{\nu 0}^{(1)} &= -\frac{3A_1}{5\sqrt{\lambda_0^2+\nu^2}}\left(6P_1^1+\frac{2}{3}P_3^1\right), \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

in Übereinstimmung mit der allgemeinen Formel (41). Der Ausdruck für den Fall $n = 1$ bildet aber insofern eine Ausnahme, als der Klammerausdruck für $\nu = 0$ hier nicht verschwindet, wie dies für $n > 1$ der Fall ist. Vielmehr hat hier $u_{\nu 0}^{(1)}$ für $\nu = 0$ den Wert

$$(u_{\nu 0}^{(1)})_{\nu=0} = -\frac{3A_1}{\lambda_0}.$$

Dagegen verschwindet $\partial u_\nu^{(1)}/\partial\lambda$ für $\lambda = 0$ und $\nu = 0$.

Wir wollen auch noch den Wert von $u_\lambda^{(1)}$, $u_\nu^{(1)}$ im Unendlichen ($\lambda \to \infty$) angeben. Offenbar wird dieser Wert durch die von Q_{-1}^1 bzw. -1 abhängigen Glieder bestimmt und ergibt sich zu

$$u_{\lambda\infty}^{(1)} = -\frac{6A_1}{\lambda}\nu, \quad u_{\nu\infty}^{(1)} = -\frac{3A_1}{\lambda}\sqrt{1-\nu^2}. \tag{45}$$

Aus den allgemeinen Formeln (36) erkennen wir, daß die Größen $u_{\nu\infty}^{(n)}$, $u_{\lambda\infty}^{(n)}$ wie λ^{-n} verschwinden.

§ 8. Berechnung der Schubspannung. Für unsere Zwecke ist besonders die Komponente $p_{\lambda x}$ der Schubspannung von Wichtigkeit, welche in der λ-Richtung auf die zu x normale Flächeneinheit wirkt.

$$p_{\lambda x} = p_{xx}\cos(\lambda, x) + p_{xy}\cos(\lambda, y) + p_{xz}\cos(\lambda, z). \tag{46}$$

Dabei sind p_{xx}, p_{xy}, p_{xz} durch Gleichungen (6) gegeben.

Wenn wir mit Hilfe der Formeln des § 4 die Differentiation nach x, y, z durch diejenige nach λ, ν ersetzen und statt der kartesischen

Komponenten die krummlinigen u_λ, u_ν einführen, so erhalten wir nach einer einfachen Umrechnung

$$p_{\lambda x} = -p\sqrt{\frac{\lambda^2+1}{\lambda^2+\nu^2}}\,\nu + \frac{\mu}{a(\lambda^2+\nu^2)}\Big[2(\lambda^2+1)\nu\frac{\partial u_\lambda}{\partial\lambda} + \lambda\sqrt{\lambda^2+1}\sqrt{1-\nu^2}\frac{\partial u_\nu}{\partial\lambda} + \lambda(1-\nu^2)\frac{\partial u_\lambda}{\partial\nu} - \frac{\lambda\nu(1-\nu^2)}{\lambda^2+\nu^2}u_\lambda - \frac{\lambda^2-2\nu^2}{\lambda^2+\nu^2}\sqrt{\lambda^2+1}\sqrt{1+\nu^2}\,u_\nu\Big]. \quad (47)$$

Es ist vorteilhaft, von u_λ, u_ν den Faktor $1/\sqrt{\lambda^2+\nu^2}$, mit dem diese Größen behaftet sind, abzuspalten, indem man bezeichnet:

$$\bar{u}_\lambda = \sqrt{\lambda^2+\nu^2}\,u_\lambda, \quad \bar{u}_\nu = \sqrt{\lambda^2+\nu^2}\,u_\nu. \quad (48)$$

Dann schreibt man

$$p_{\lambda x} = -p\sqrt{\frac{\lambda^2+1}{\lambda^2+\nu^2}}\,\nu + \frac{\mu}{a(\lambda^2+\nu^2)^{3/2}}\Big[2(\lambda^2+1)\nu\frac{\partial\bar{u}_\lambda}{\partial\lambda} + \lambda\sqrt{\lambda^2+1}\sqrt{1-\nu^2}\frac{\partial\bar{u}_\nu}{\partial\lambda} + \lambda(1-\nu^2)\frac{\partial\bar{u}_\lambda}{\partial\nu} - \frac{2\lambda\nu(\lambda^2-\nu^2+2)}{\lambda^2+\nu^2}\bar{u}_\lambda - 2\frac{\lambda^2-\nu^2}{\lambda^2+\nu^2}\sqrt{\lambda^2+1}\sqrt{1-\nu^2}\,\bar{u}_\nu\Big]. \quad (49)$$

Diese Formel läßt sich auch etwas anders darstellen:

$$p_{\lambda x} = -p\sqrt{\frac{\lambda^2+1}{\lambda^2+\nu^2}}\,\nu + \frac{\mu}{a\sqrt{\lambda^2+\nu^2}}\Big[\frac{\lambda\sqrt{\lambda^2+1}\sqrt{1-\nu^2}}{\lambda^2+\nu^2}\frac{\partial\bar{u}_\nu}{\partial\lambda} - \frac{\lambda(\lambda^2+1)}{\lambda^2+\nu^2}\frac{\partial\bar{u}_\lambda}{\partial\nu} + 2\lambda(\lambda^2+1)\frac{\partial}{\partial\nu}\Big(\frac{\bar{u}_\lambda}{\lambda^2+\nu^2}\Big) - 2\sqrt{\lambda^2+1}\,\frac{\partial}{\partial\nu}\Big(\frac{\nu\sqrt{1-\nu^2}}{\lambda^2+\nu^2}\bar{u}_\nu\Big)\Big]. \quad (50)$$

Es wird unsere Aufgabe sein, das Integral zu berechnen:

$$K = \int p_{\lambda x}\,d\sigma,$$

erstreckt über eine die Scheibe umgebende geschlossene Fläche. Wenn wir ein Ellipsoid (λ = const) als solche Fläche wählen, wird dies

$$K = \int\int p_{\lambda x}\,ds_\nu\,ds_\eta = 2\pi a^2\int_{-1}^{+1} p_{\lambda x}\sqrt{\lambda^2+1}\sqrt{\lambda^2+\nu^2}\,d\nu. \quad (51)$$

In diesem Paragraphen wollen wir die Berechnung nur in einem Spezialfall durchführen: Wir setzen eine Strömung voraus, welche durch die Formeln (43) gegeben ist, und berechnen $K^{(1)}$ für die Oberfläche der sehr dünnen ($\lambda_0 \to 0$) Scheibe. Den allgemeinen Fall werden wir im

nächsten Paragraphen erledigen. Unter der genannten Voraussetzung verschwinden $\bar{u}_\lambda$ und $\bar{u}_\lambda/\partial\nu$ an der Integrationsfläche, und auch das erste und das letzte Glied der geschweiften Klammer liefern keinen Beitrag, weil $\partial\bar{u}_\lambda/\partial\lambda$ für $\nu = 0$ und $\sqrt{1-\nu^2}$ für $\nu = \pm 1$ verschwinden. Es ist also nur das von p abhängige Glied zu berücksichtigen. Nach § 5 haben wir $p^{(1)} = 18\,\mu\,A_1\,Q_1(\lambda)\,P_1(\nu)/a$ und für $\lambda = 0$

$$K^{(1)} = 36\,\pi\,a\,\mu\,A_1\int_{-1}^{+1}\nu^2\,d\nu = 24\,\pi\,a\,\mu\,A_1. \tag{52}$$

Hieraus erkennt man, daß es sich um keinen eigentlichen Randeffekt handelt, wenn auch die zentralen Partien der Scheibe einen äußerst kleinen Beitrag zu dem Integral liefern.

§ 9. Die Impulssätze der Hydrodynamik. Es wird nötig sein, eine prinzipielle Frage, welche in unsere Theorie hineinspielt, mit einigen Worten zu berühren. Wir wollen von den Stokes-Navierschen Gleichungen in ihrer allgemeinen Form ausgehen:

$$\varrho\frac{\partial v_x}{\partial t} + \varrho\,(v\,\mathrm{grad})\,v_x = \varrho\,X + \mathrm{div}\,\mathfrak{p}_x \text{ usw.}$$

$$\frac{\partial\varrho}{\partial t} + \mathrm{div}\,(\varrho\,v) = 0.$$

Dabei bedeutet $\mathfrak{p}_x$ einen Vektor mit den Komponenten p_{xx}, p_{xy}, p_{xz}. Multipliziert man die erste Gleichung mit dem Volumenelement $d\tau = dx\,dy\,dz$ und integriert über ein gänzlich in der Flüssigkeit liegendes Gebiet V, so ergibt sich bei Berücksichtigung der zweiten Gleichung und nach einigen Umformungen der mathematische Ausdruck des Impulssatzes:

$$\int(\varrho\,v_x\,v_N - p_{xN})\,d\sigma = \int\varrho\,X\,d\tau - \frac{\partial}{\partial t}\int\varrho\,v_x\,d\tau.$$

Das Integral auf der linken Seite ist über die gesamte flächenhafte Begrenzung des Gebietes V auszudehnen, und N bedeutet die äußere Normale zu dieser Begrenzung. Die rechte Seite verschwindet für eine stationäre, kräftefreie Strömung. Indem man den Satz auf ein zwischen einer inneren und einer äußeren Fläche liegendes Gebiet anwendet, erkennt man bekanntlich, daß das Integral

$$\int(\varrho\,v_x\,v_N - p_{xN})\,d\sigma \tag{53}$$

für jede unsere Scheibe umgebende Fläche denselben Wert haben muß.

In unserer obigen Theorie haben wir (§ 5), wie es üblich ist, die Glieder zweiter Ordnung in v vernachlässigt, sie sind also auch in dem

Integral zu streichen. Als Formulierung des Impulssatzes müssen wir daher die Forderung aufstellen, daß das Integral

$$K = \int p_{x\lambda}\, d\sigma, \tag{54}$$

über jede die Scheibe umgebende Fläche genommen, den gleichen Wert habe. Indessen werden wir stets symmetrische Strömungen zu betrachten haben, bei denen der Beitrag des Gliedes $\varrho\, v\, v_N$ verschwindet, so daß unser Ausdruck mit dem allgemeinen identisch wird.

Das Integral ist besonders einfach auszuwerten, wenn wir die Integrationsfläche ins Unendliche verlegen ($\lambda \to \infty$). Der Ausdruck (47) ergibt in diesem Falle

$$p_{x\lambda} = -p\nu + \frac{\mu}{a\lambda}\left[2\nu\frac{\partial \bar{u}_\lambda}{\partial \lambda} + \sqrt{1-\nu^2}\,\frac{\partial \bar{u}_\nu}{\partial \lambda} + \frac{1-\nu^2}{\lambda}\,\frac{\partial \bar{u}_\lambda}{\partial \nu} - \frac{2\nu}{\lambda}\,\bar{u}_\lambda - \frac{2\sqrt{1-\nu^2}}{\lambda}\,\bar{u}_\nu\right], \tag{55}$$

während sich (51) auf

$$K = 2\pi a^2 \lambda^2 \int_{-1}^{+1} p_{\lambda x}\, d\nu$$

reduziert. Nun sehen wir aus den Formeln (45), (48), (55), daß für $n > 1$ $p_{\lambda x}$ wie λ^{-3} oder stärker verschwindet, so daß

$$K^{(n)} = 0 \quad \text{für} \quad n > 1.$$

Nur für $n = 1$ erhalten wir einen endlichen Wert des Integrals, und zwar finden wir mit Hilfe der Ausdrücke (45) oder, was dasselbe ist,

$$\bar{u}_\lambda^{(1)} = -6 A_1 \nu, \quad \bar{u}_\nu^{(1)} = -3 A_1 \sqrt{1-\nu^2}$$

den im letzten Paragraphen angegebenen Ausdruck wieder:

$$K^{(1)} = 24\pi a \mu A_1.$$

Somit haben wir allgemein

$$K = 24\pi a \mu A_1. \tag{56}$$

Das Impulsintegral hängt nur vom Koeffizienten der Partialströmung $n = 1$ ab. Ferner ist zu bemerken, daß die Ausdrücke (45) für $\lambda = \infty$ nicht nur für die sehr flache Scheibe, sondern für jedes Ellipsoid gelten. Es ist also (56) der allgemeine Ausdruck für Ellipsoide von endlicher Dicke. Wir gelangen zu dem merkwürdigen Satz, daß das Impulsintegral für alle Ellipsoide dasselbe ist, sofern die Form des Ellipsoids nicht auf den Wert des Koeffizienten A_1 zurückwirkt.

§ 10. Strömung um die Scheibe. Nachdem wir die Ausdrücke (36), (37) erhalten haben, bleibt uns nur noch übrig, aus diesen Partialströmungen

einen Ausdruck aufzubauen, welcher die Grenzbedingungen auch in bezug auf $\bar{u}_\nu$ befriedigt. Es sei uns z. B. die Aufgabe gestellt, eine Lösung zu finden, bei welcher die Tangentialgeschwindigkeit an der Oberfläche des Ellipsoids gleich ist $V P_1^1(\nu)$, wo V eine Konstante bedeutet. Indem wir die Summe der Ausdrücke $\bar{u}_\nu^{(n)}$ bilden und $V P_1^1(\nu)$ gleich setzen, erhalten wir die Bedingungen zur Bestimmung der Koeffizienten A_n. Wir wollen die erste dieser Bedingungen für den Fall kleiner λ_0 angeben:

$$\bar{u}_\nu(\lambda_0) = \Big\{ -3A_1\Big[\frac{12}{25} Q_3(\lambda_0) - \frac{3}{25} Q_1(\lambda_0) - 1\Big] + \frac{7 A_3}{25}\,[12 Q_3(\lambda_0) - 3 Q_1(\lambda_0)]\Big\} P_1^1(\nu) = V P_1^1(\nu). \tag{57}$$

Die weiteren Bedingungen erhält man durch Nullsetzen der Koeffizienten der Kugelfunktionen $P_n^1(\nu)$. Sofern A_1 und A_3 bestimmt sind, dient jede der weiteren Bedingungen zur Festlegung eines Koeffizienten A_5, A_7 usw. Indessen haben wir zur Bestimmung von A_1 und A_3 nur die eine Bedingung (57). Es sieht zunächst aus, als ob hier eine Unbestimmtheit vorläge, jedoch findet man bei näherem Zusehen, daß der Impulssatz das Hilfsmittel abgibt, um diese Unbestimmtheit zu heben. Der Impulssatz ist für jede einzelne unserer Partiallösungen (36), (37) erfüllt. Bilden wir aber die Summe, so stellt sich heraus, daß λ_0 die Konvergenzgrenze dieser Summe bildet, an der die Konvergenz nur mehr eine bedingte ist. Die Richtigkeit des Impulssatzes ist für die Summe nicht mehr gewährleistet, und wir müssen sie durch passende Wahl des Verhältnisses $A_3 : A_1$ wieder herstellen. Wir verlangen demnach, daß das Integral K, genommen über die unendlich ferne Fläche und über die Oberfläche des Ellipsoids, denselben Wert habe. Für die unendlich ferne Fläche hat es nach (56) den Wert $K = 24\pi a \mu A_1$. Für die Oberfläche $\lambda = \lambda_0$ berechnen wir mit Hilfe der Formel (50) aus dem Ausdruck (57) (mit λ an Stelle von λ_0)*

$$K = 24\pi a \mu A_1 + \tfrac{3}{5}\pi^2 (3 A_1 + 7 A_3). \tag{58}$$

Vergleicht man diesen Wert mit dem im Unendlichen, so erhält man

$$A_3 = -\tfrac{3}{7} A_1. \tag{59}$$

Nunmehr kann man aus (41) auch den Rest der Koeffizienten ohne Schwierigkeiten berechnen. Es folgt

$$A_{2n+1} = (-1)^{n+1} \frac{3 A_1}{2n+1}. \tag{55'}$$

---

* Dabei ist nur das Glied mit $P_1^1(\nu)$ berücksichtigt, wegen der übrigen Glieder siehe Fußnote, S. 553.

Schließlich hat man aus (57) und (59)

$$A_1 = -\tfrac{1}{3} V, \quad A_{2n+1} = (-1)^n \frac{V}{2n+1}, \tag{60}$$

womit das Problem vollständig gelöst ist*.

Wir geben eine Zeichnung der Strömungsverteilung in Fig. 1.

Wir wollen noch bemerken, daß sich bei Vernachlässigung von A_3 ergeben würde $A_1 = -5\,V/18$. Die exakte Berechnung liefert also einen um 20 % höheren Wert.

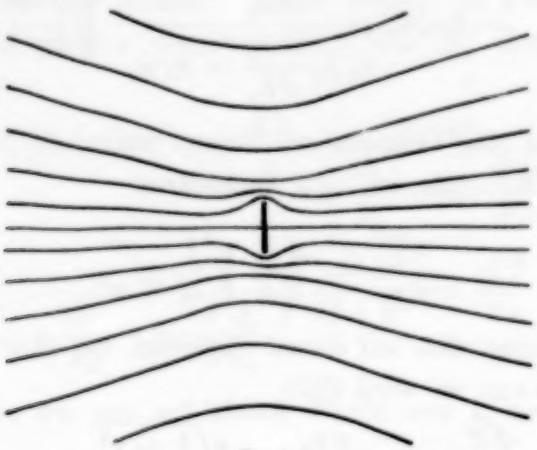


Fig. 1.

§ 11. Lösung des Wärmeleitungsproblems. Die Temperaturverteilung muß im stationären Zustande der Laplaceschen Gleichung genügen. Wir wollen sie für zwei Fälle untersuchen: 1. wenn in großen Entfernungen von der ellipsoidischen Scheibe ein homogener Temperaturgradient $g = dT_0/dx$ parallel zur Symmetrieachse herrscht, 2. wenn die Erwärmung durch einseitige Bestrahlung der Scheibe hervorgerufen wird.

Im ersteren Falle muß man die Temperatur außerhalb des Ellipsoids so ansetzen:

$$T_a = g\,a\,\lambda\,\nu + B\,Q_1(\lambda)\,\nu,$$

innerhalb desselben

$$T_i = C\,\lambda\,\nu.$$

Wie im Falle der Kugel haben wir an der Oberfläche $\lambda = \lambda_0$ die zwei Bedingungen

$$T_i = T_a, \quad \varkappa_i \frac{\partial T_i}{\partial \lambda} = \varkappa_a \frac{\partial T_a}{\partial \lambda}.$$

* Nachdem die Koeffizienten A gefunden sind, kann man verifizieren, daß man wirklich die Terme der unendlichen Reihe in Gruppen mit gemeinsamer Kugelfunktion $P'_n(\nu)$ zusammenfassen darf. Jede solche Gruppe ($n > 1$) liefert nämlich für $\lambda_0 = 0$ den Beitrag 0 zum Integral K, womit die Gültigkeit des Impulssatzes auch an der Oberfläche der Scheibe gewährleistet ist.

Dies ergibt für die Temperatur an der Oberfläche

$$T_i = T_a = g\,a\,\varkappa_a \frac{\lambda_0 \dfrac{\partial Q_1}{\partial \lambda_0} - Q_1}{\varkappa_a \lambda_0 \dfrac{\partial Q_1}{\partial \lambda_0} - \varkappa_i Q_1} \lambda_0 \nu \tag{61}$$

und für den Temperaturgradienten

$$\frac{\partial T}{\partial s_\nu} = g\,\varkappa_a \lambda_0 \frac{\lambda_0 \dfrac{\partial Q_1}{\partial \lambda_0} - Q_1}{\varkappa_a \lambda_0 \dfrac{\partial Q_1}{\partial \lambda_0} - \varkappa_i Q_1} \sqrt{\frac{1-\nu^2}{\lambda_0^2+\nu^2}}. \tag{62}$$

Oder, wenn man die Temperaturdifferenz zwischen beiden Seiten der Scheibe in deren Zentrum mit ΔT bezeichnet:

$$\frac{\partial T}{\partial s_\nu} = \frac{\Delta T}{2a} \sqrt{\frac{1-\nu^2}{\lambda_0^2+\nu^2}}. \tag{63}$$

Beschränkt man sich auf dünne Scheiben, bei denen man λ_0 gegen 1 vernachlässigen kann, so wird (62)

$$\frac{\partial T}{\partial s_\nu} = \frac{g\,\varkappa_a}{\dfrac{\pi}{2}\varkappa_a + \dfrac{\varkappa_i}{\lambda_0}} \sqrt{\frac{1-\nu^2}{\lambda_0^2+\nu^2}}. \tag{64}$$

Zu dem zweiten von den oben erwähnten Spezialfällen übergehend, wollen wir voraussetzen, daß ein ebenes Strahlenbündel von der Intensität J und von größerem Durchmesser als die Scheibe auf die eine Seite der Scheibe parallel zur Achse auffalle und in der geschwärzten Oberflächenschicht derselben absorbiert werde. Auf das Flächenelement $d\sigma$ der Vorderseite entfällt dann an absorbierter Energie $J\,d\sigma\cos(N, x)$ pro Zeiteinheit. Wir müssen die Temperatur außerhalb der Scheibe so ansetzen:

$$T_a = \sum B_n Q_n(\lambda) P_n(\nu),$$

innerhalb derselben

$$T_i = \sum C_n P_n(i\lambda) P_n(\nu).$$

An der Oberfläche gelten die beiden Beziehungen

$$T_a = T_i, \quad \varkappa_a \frac{\partial T_a}{\partial s_N} + J\cos(N, x) = \varkappa_i \frac{\partial T_i}{\partial s_N},$$

oder mit Hilfe der Gleichungen (15), (28)

$$T_a = T_i, \quad \varkappa_i \frac{\partial T_i}{\partial \lambda} - \varkappa_a \frac{\partial T_a}{\partial \lambda} = a J f(\nu),$$

wobei $f(\nu)$ auf der Vorderseite den Wert ν hat, auf der Rückseite den Wert 0. Wenn wir $f(\nu)$ nach Kugelfunktionen entwickeln, erhalten wir

$$f(\nu) = \frac{\nu}{2} + \sum_n D_{2n} P_{2n}(\nu). \tag{65}$$

Die Summe enthält nur Kugelfunktionen von geradem Index und stellt daher eine in bezug auf die Äquatorialebene symmetrische Verteilung dar. Eine symmetrische Temperaturverteilung wird indessen zu keinen radiometrischen Kräften Anlaß geben, so daß wir die Summe nicht zu berücksichtigen brauchen und nur B_1 und C_1 zu bestimmen haben. Es folgt

$$T_a^{(1)} = T_i^{(1)} = \frac{J a}{2} \cdot \frac{Q_1(\lambda_0)}{\varkappa_i \frac{Q_1}{\lambda_0} - \varkappa_a \frac{\partial Q_1}{\partial \lambda_0}} \nu, \tag{66}$$

$$\frac{\partial T^{(1)}}{\partial s_\nu} = \frac{J}{2} \frac{Q_1}{\varkappa_i \frac{Q_1}{\lambda_0} - \varkappa_a \frac{\partial Q_1}{\partial \lambda_0}} \sqrt{\frac{1-\nu^2}{\lambda_0^2+\nu^2}} = \frac{\Delta T}{2a} \sqrt{\frac{1-\nu^2}{\lambda_0^2+\nu^2}}. \tag{67}$$

Schließlich, wenn wir uns auf kleine Werte von λ_0 beschränken,

$$\frac{\partial T}{\partial s_\nu} = \frac{J}{2} \frac{1}{\frac{\pi}{2}\varkappa_a + \frac{\varkappa_i}{\lambda_0}} \sqrt{\frac{1-\nu^2}{\lambda_0^2+\nu^2}}. \tag{68}$$

Die Formeln dieses Paragraphen sind insofern etwas ungenau, als die Wirkung der Ausstrahlung und eines etwa existierenden Temperatursprunges an der Oberfläche unberücksichtigt blieben. Indessen ist die erstere Wirkung sehr gering, die letztere würde nur den Effekt haben, alle unsere Ausdrücke mit einem von 1 wenig verschiedenen konstanten Faktor zu multiplizieren.

§ 12. Die thermischen Schubspannungen. In den Ausdrücken (5) ist noch der Tensor C_{xx}, C_{xy}, ... enthalten. Wir gehen nun daran, das Integral

$$K_T = \int C_{xi}\, d\sigma$$

zu berechnen. Wir machen zunächst darauf aufmerksam, daß die Wärmeleitungsgleichung $\nabla^2 T = 0$, die andere Gleichung $\nabla^2(\partial T/\partial x) = 0$ zur Folge hat. Und dieser letzteren kann man auch die Form geben $\operatorname{div} C_x = 0$, wenn wir unter C_x den Vektor mit den Komponenten C_{xx}, C_{xy}, C_{xz} verstehen. Es ist demnach eine unmittelbare Folgerung aus dem Gaußschen Satze, daß das Integral K_T, erstreckt über jede Begrenzung, die ein vollständig mit Gas gefülltes Gebiet einschließt, ver-

schwinden muß. Ganz wie in § 9 mit Bezug auf K, schließen wir hieraus, daß auch das Integral K_T für jede die Scheibe einschließende Fläche denselben Wert hat.

Dies bringt den praktischen Vorteil mit sich, daß wir die Integration ins Unendliche verlegen können. Bei dem Spannungsintegral kommt es lediglich auf den antisymmetrischen Teil des Potentials an, und dieses verhält sich im Unendlichen wie $\cos\vartheta/r^2$. Da die Tensorkomponenten aus T durch eine zweimalige räumliche Differentiation gewonnen werden, nehmen sie mit der Entfernung ab wie $1/r^4$. Das Integral K_T selbst, genommen über die unendlich ferne Kugelfläche, verschwindet demnach wie $1/r^2$. Nach dem soeben Gesagten folgt, daß man auch allgemein hat

$$K_T = 0. \tag{69}$$

Die thermischen Schubspannungen liefern keinen Beitrag.

§ 13. Radiometerkraft auf eine Scheibe von elliptischem Profil. Die ponderomotorische Kraft, welche auf die Scheibe ausgeübt wird, ist dargestellt durch das Integral der Schubspannungen $P_{x\lambda}$ über die Oberfläche der Scheibe $\int P_{x\lambda}\, d\sigma$. Nach dem letzten Paragraphen liefern aber die thermischen Spannungen keinen Beitrag zu diesem Ausdruck. Es ist also das von uns früher berechnete Integral

$$K = \int p_{x\lambda}\, d\sigma = \int P_{x\lambda}\, d\sigma$$

nichts anderes als die radiometrische Kraft auf die Scheibe.

Wir haben alle Daten, um diese Kraft explicite anzugeben, zur Verfügung. Formel (56) gibt uns diese Kraft als Funktion des Koeffizienten A_1, (60) den Zusammenhang von A_1 mit der Tangentialgeschwindigkeit $\bar{u}_\nu = V P_1^1(\nu)$ an der Oberfläche, (4) diejenige von $\bar{u}_\nu$ mit dem Temperaturgradienten $\partial T/\partial s_\nu$ und (62) bis (68) den Temperaturgradienten. Indem wir die entsprechenden Substitutionen ausführen, erhalten wir die für beide in § 11 diskutierten Fälle geltende Formel

$$K = -3\pi \frac{\mu^2}{\varrho_0 T_0} \Delta T. \tag{70}$$

Aus der Gastheorie ist bekannt, daß μ in folgender Weise durch mittlere Geschwindigkeit c und freie Weglänge l der Moleküle ausgedrückt werden kann $\mu = \frac{1}{3}\varrho_0 c\, l$, während $\varrho_0 c^2 = 8 p_0/\pi$. Daher

$$K = -\frac{8}{3}\frac{p_0 l^2}{T_0} \Delta T. \tag{71}$$

Falls der Temperaturunterschied auf den beiden Seiten der Scheibe durch ein im Gase vorhandenes Wärmegefälle hervorgerufen wird mit dem Gradienten $g = dT_0/dx$, so gibt dies nach (64)

$$K = -\frac{16\,a p_0}{3} \cdot \frac{\varkappa_a}{\frac{\pi}{2}\varkappa_a + \frac{\varkappa_i}{\lambda_0}} \frac{l^2}{T_0} \frac{dT_0}{dx}. \tag{72}$$

Der Wert, den dieser Ausdruck annimmt, hängt also ab von den Leitfähigkeiten $\varkappa_a$, $\varkappa_i$ des Gases und des Scheibenmaterials und vom Parameter λ_0, welcher die Dicke der Scheibe δ im Mittelpunkt mißt. Es ist nämlich $\lambda_0 = \delta/a$:

$$K = -\frac{16\,a p_0}{3} \cdot \frac{\varkappa_a}{\frac{\pi}{2}\varkappa_a + \frac{a\varkappa_i}{\delta}} \frac{l^2}{T_0} \frac{dT_0}{dx}. \tag{73}$$

Wir haben dabei zwei charakteristische Grenzfälle zu unterscheiden.

a) $\varkappa_i/\lambda_0$ ist klein gegen $\frac{\pi}{2}\varkappa_a$.

$$K = -3{,}40\,a p_0 \frac{l^2}{T_0} \frac{dT_0}{dx}. \tag{73a}$$

Dieser Ausdruck ist mit dem von Einstein angegebenen beinahe identisch. Wie in § 1 gesagt wurde, faßt Einstein die Radiometerwirkung als Randeffekt auf, und seine Formel (1) stellt die Kraft auf die Längeneinheit des Randes dar. Multiplizieren wir mit der Länge der Berandung $2\pi a$, so folgt aus (1)

$$K = -3{,}14\,a p_0 \frac{l^2}{T_0} \frac{dT_0}{dx}.$$

Der ganze Unterschied besteht also in einer Erhöhung des numerischen Koeffizienten um etwa 10 %. Jedoch folgt aus unserer am Schluß des § 8 gemachten Bemerkung, daß es sich bei Formel (13a) nicht um einen Randeffekt handelt, sondern daß die Spannungen über die ganze Fläche der Scheibe verteilt sind. Die Unabhängigkeit des Ausdrucks von der Dicke der Scheibe wird verständlich, wenn man folgendes in Betracht zieht. Daß man $\varkappa_i/\lambda_0$ vernachlässigen kann, bedeutet, daß sich der Wärmeausgleich zwischen Vorder- und Rückseite nicht durch die Scheibe hindurch vollzieht, sondern durch die Luft um den Rand der Scheibe herum. Bei dünnen Scheiben werden also alle maßgebenden Größen von der Länge dieses Weges, d. h. vom Radius der Scheibe abhängen, nicht aber von der Dicke.

Wir wollen noch einige Worte über den Gültigkeitsbereich der Einsteinschen Formel sagen. Wenn wir uns mit einem Fehler von 20 % abfinden können, so darf $\varkappa_i/\lambda_0$ gleich $\pi\varkappa_a/10$ werden, und wir erhalten für die Dicke (da $\lambda_0 = \delta/a$):

$$\frac{\delta}{a} > 3{,}2\frac{\varkappa_i}{\varkappa_a}. \tag{74a}$$

Luft ($\varkappa_a = 0{,}00006$) ist ein schlechterer Wärmeleiter als alle festen Körper, die als Scheibenmaterial in Frage kommen. Für eine ungeschwärzte Scheibe wäre die obige Bedingung unter keinen praktischen Umständen erfüllt. Über die Eigenschaften der schwärzenden Rußschicht, auf welche ja ein erheblicher Teil der Dicke und vermutlich der Hauptteil des Wärmewiderstandes entfällt, ist indessen wenig bekannt. Im allgemeinen setzt eine poröse Struktur die Wärmeleitung stark herab, und es scheint daher nicht ausgeschlossen, daß dank der Rußschicht der Terme $\pi\varkappa_a/2$ mit $\varkappa_i/\lambda_0$ vergleichbar wird oder sogar über ihn dominiert.

b) $\frac{\pi}{2}\varkappa_a$ ist klein gegen $\varkappa_i/\lambda_0$.

$$K = -5.33\frac{\varkappa_a}{\varkappa_i}\delta p_0\frac{l^2}{T_0}\frac{dT_0}{dx}. \tag{73b}$$

Im Gegensatz zum vorhergehenden Falle hängt die Radiometerkraft nur von der Dicke, nicht vom Durchmesser ab. Der Wärmeausgleich vollzieht sich nämlich ausschließlich durch die Scheibe hindurch, und deshalb ist die Temperaturdifferenz ΔT der Dicke proportional. Zwei Scheiben von verschiedenen Radien a_1 und a_2, aber von gleicher Dicke δ, sind derselben Kraft K unterworfen. Dies wird durch folgende Überlegung verständlich. Wir vergleichen die Scheibe vom Radius a_1 mit einer geometrisch ähnlichen vom Radius a_2. Aus unseren Grundgleichungen geht hervor, daß sich u, p, K bei Ähnlichkeitstransformationen alle in der gleichen Weise ändern. Nun ist es klar, daß in allen dem behandelten analogen Problemen, unabhängig von der Form des erwärmten Körpers, die Geschwindigkeit im Unendlichen sich verhält wie a/r, wobei a eine lineare Dimension des Körpers bedeutet, denn der Körper liefert die Einheit zur Messung der Entfernung. Hieraus folgt, daß die Schubspannungen abfallen wie a/r^2 und daß K proportional ist zu a. Es ändert sich demnach K bei der Ähnlichkeitstransformation im Verhältnis der Radien $K_2 : K_1 = a_2 : a_1$. Wir wollen nunmehr eine dritte Scheibe betrachten, welche den Radius der zweiten a_2, aber die Dicke der ersten δ_1 hat. Durch die Änderung der Dicke ändert sich das Temperaturgefälle längs

der Scheibe und folglich die Tangentialgeschwindigkeit $u_{r3} : u_{r2} = \delta_1 : \delta_2 = a_1 : a_2$. Die Geschwindigkeit im gesamten hydrodynamischen Felde und die Integrale K werden im gleichen Verhältnis beeinflußt, d. h. $K_3 : K_2 = a_1 : a_2$. Es folgt $K_3 = K_1$; die Wirkung der Vergrößerung des Radius und der Verlangsamung der Bewegung hierdurch heben sich gegenseitig auf.

Wenn wir wieder eine Ungenauigkeit von 20 % zulassen, so ist der Gültigkeitsbereich der Formel (73b) gegeben durch die Bedingung

$$\frac{\delta}{a} < 0{,}13\,\frac{\varkappa_i}{\varkappa_a}. \tag{74b}$$

Diese Bedingung wäre für einen ungeschwärzten Flügel stets erfüllt. Mit Bezug auf den Einfluß der schwärzenden Rußschicht ist indessen das unter a) Gesagte zu wiederholen.

Für Erwärmung des Radiometers durch Bestrahlung haben wir nach (68) die Formel

$$K = -\frac{8}{3}\,\frac{a p_0}{\frac{\pi}{2}\varkappa_a + \frac{a\varkappa_i}{\delta}}\,\frac{l^2}{T_0}\,J. \tag{75}$$

Mit den beiden Grenzfällen

$$K = -\frac{1{,}70\,a}{\varkappa_a}\,\frac{p_0 l^2}{T_0}\,J, \tag{75a}$$

$$K = -\frac{2{,}66\,\delta}{\varkappa_i}\,\frac{p_0 l^2}{T_0}\,J, \tag{75b}$$

deren Gültigkeitsbereich wieder durch (74a, b) gegeben ist.

§ 14. Scheiben von nicht elliptischem Querschnitt. Unsere bisherigen Überlegungen gelten für Scheiben von elliptischem Profil, die sich von der Mitte zu den Rändern ganz allmählich verjüngen. Die wirklich benutzten Radiometerflügel waren durchweg planparallel mit abgerundeten oder auch scharfkantigen Rändern. Es fragt sich, ob der von uns rechnerisch behandelte Fall charakteristisch genug ist, um Rückschlüsse für planparallele Schirme zu gestatten. Wir wollen die beiden im letzten Paragraphen unter a) und b) diskutierten Fälle getrennt besprechen.

a) Bei der schlecht leitenden Scheibe vollzieht sich der Wärmeausgleich in der Luft außerhalb derselben. Es kommt nicht auf die Bestimmungsstücke der Scheibe an, sie fallen alle aus der Endformel heraus, mit Ausnahme des Durchmessers, von dem ja die Länge des Luftweges abhängt. Unter diesen Umständen ist es sicher, daß Gleichung (73a)

auch auf den planparallelen Schirm und auf eine nicht zu dicke Scheibe von jedem anderen Profil ohne weiteres anwendbar ist.

b) Komplizierter liegen die Verhältnisse für die gut leitende planparallele Scheibe. In den mittleren Partien einer solchen wird sich ein zur Oberfläche senkrechter homogener Wärmegradient herausbilden, wie bei einer unendlichen planparallelen Schicht. Ist der Gradient im Gase $\frac{dT_0}{dx}$, so wird der Gradient im Innern des Schirmes gleich $\left(\frac{\varkappa_i}{\varkappa_a}\right) \cdot \frac{dT_0}{dx}$ werden und die Temperaturdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite $\Delta T = \frac{\varkappa_i}{\varkappa_a} \frac{dT_0}{dx}$. In einem Streifen längs der Berandung muß daher an der Oberfläche ein tangentialer Gradient existieren, welcher den Abfall von der Vorder- zur Rückseite bewirkt. Nur hier kann die tangentiale Gasströmung mit den Schubspannungen in ihrem Gefolge zur Ausbildung kommen, so daß es sich gerade dann, wenn die Einsteinsche Formel nicht gilt, um einen Randeffekt handelt.

Um auch für diesen Fall die Radiometerkraft formelmäßig darzustellen, bedienen wir uns wieder der im letzten Paragraphen durchgeführten Ähnlichkeitsbetrachtung. Wie dort betont wurde, gilt dieselbe ganz allgemein, so daß wir mit den dort benutzten Bezeichnungen schreiben können: $K_2 : K_1 = a_2 : a_1 = \delta_2 : \delta_1$. Wie sollen wir aber zu K_2, das einer Scheibe vom Radius a_2 und der Dicke δ_1 entspricht, übergehen? Bei Scheiben von größerem Durchmesser ist der Einfluß der Krümmung des kreisförmigen Randes gering, und wir können behaupten, daß das Gefälle um die Kante der dritten Scheibe mit dem um die Kante der ersten nahezu identisch ist. Es ist demnach dem Gefälle um die Kante der zweiten Scheibe geometrisch ähnlich. Nun stehen die Temperaturdifferenzen ΔT für zwei Scheiben im Verhältnis von deren Dicken δ, woraus folgt, daß die Gradienten und Strömungsgeschwindigkeiten an der dritten und der zweiten Scheibe in entsprechenden Punkten dieselben sind. Dagegen stehen die Längen, auf denen der Abfall stattfindet, und somit die Linienintegrale der Geschwindigkeit längs der Randprofile im Verhältnis $\delta_1 : \delta_2$. Es entsteht nun die Frage, ob die Radiometerkraft der Strömungsgeschwindigkeit oder deren Linienintegral proportional ist. Dies können wir mit Hilfe unserer Theorie der ellipsoidischen Scheibe entscheiden. Wir haben gesehen, daß die Kraft K dem Koeffizienten A_1 proportional ist. In § 10 haben wir diesen Koeffizienten für eine Geschwindigkeit $\bar{u}_r = V P_1^1(\nu)$ berechnet. Nunmehr wollen wir ihn für die folgende Geschwindigkeitsverteilung berechnen: $\bar{u}_r = 0$ auf dem ganzen

Ellipsoid mit Ausnahme einer sehr schmalen ringförmigen Zone $\nu_0 \leqslant \nu \leqslant \nu_0 + \Delta\nu$, wo $\bar{u}_r = V$ sein möge. Der Koeffizient A_1 ist nun gegeben durch

$$A_1 = V \frac{\int_{\nu_0}^{\nu_0+\Delta\nu} P_1^1(\nu)\, d\nu}{\int_{-1}^{+1} [P_1^1(\nu)]^2\, d\nu} = \frac{3}{4} V \sqrt{1-\nu_0^2}\, \Delta\nu.$$

Wir sehen, daß A_1 und daher K nicht nur der Geschwindigkeit V, sondern auch dem Intervall $\Delta\nu$ proportional ist, welch letzteres aber seinerseits porportional der Breite unserer Zone geht. Damit ist gezeigt, daß die Kraft K von dem Linienintegral der Strömungsgeschwindigkeit abhängt, d. h. $K_3 : K_2 = \delta_1 : \delta_2$. Wir erhalten wieder $K_3 = K_1$ und überhaupt genau dieselben Verhältnisse wie beim elliptischen Profil. Die Kraft ist porportional der Dicke der Scheibe und vom Durchmesser derselben unabhängig. Allerdings ist der Wert des numerischen Faktors nicht ganz so gesichert wie im Falle geringer Wärmeleitfähigkeit.

Jedenfalls ist es nach dem Gesagten nicht zu kühn, zu behaupten, daß auch für die planparallele Scheibe die Kraft durch die Formeln (73) und (75) gut dargestellt wird.

§ 15. Allgemeine Bemerkungen und Zusammenfassung. Eine qualitative Bestätigung unserer Ergebnisse durch das Experiment liegt insofern bereits vor, als die Radiometerkraft bei höheren Gasdrucken wirklich umgekehrt proportional dem Drucke abnimmt, wie es unsere Formel (70) verlangt. Ferner haben Gerlach und Madelung*, Czerny und Hettner** und Loeb*** den Absolutwert der Kraft der Größenordnung nach mit der Einsteinschen Formel in Übereinstimmung gefunden, die ja ein Spezialfall der unserigen ist. Außerdem hängt dieser Absolutwert nicht wesentlich vom Material der Scheibe ab. Diese Umstände deuten vielleicht darauf hin, daß die in § 14 diskutierte Möglichkeit in der Praxis verwirklicht ist: Der Hauptteil des Wärmewiderstandes scheint in der schwärzenden Rußschicht zu liegen. Für eine eventuelle quantitative Prüfung ist folgendes zu beachten. Unsere Theorie beansprucht nur im Gebiet höheren Druckes Gültigkeit; wenn bei Abnahme des Druckes Abweichungen vom Gesetz der umgekehrten Proportionalität eintreten, so ist dies ein Zeichen, daß die freie Weglänge

* W. Gerlach und E. Madelung, ZS. f. Phys. **21**, 254, 1924.

** M. Czerny und G. Hettner, ebenda **30**, 258, 1924.

*** H. E. Marsh, E. Condon and L. B. Loeb, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 257, 1925.

zu groß geworden ist und die Voraussetzungen der Theorie nicht mehr zutreffen. Am zweckmäßigsten ist es, Scheiben von elliptischem Profil herzustellen, da für die planparallelen Scheiben der Wert des numerischen Koeffizienten weniger gesichert ist. Es empfiehlt sich, das Gefäß möglichst weit zu wählen im Verhältnis zum Durchmesser des Flügels, damit eine ungehinderte Ausbildung der Gasströmungen gewährleistet ist. Ferner darf man nicht ballistisch beobachten, sondern man muß dem System genügend Zeit lassen, damit die thermischen und hydrodynamischen Felder wenigstens in der Umgebung der Scheibe dem stationären Zustand nahe kommen. Vor allen Dingen aber muß man sich über die technischen Eigenschaften der schwärzenden Rußschicht klar werden.

Strenggenommen kann ja der stationäre Zustand nie erreicht werden, denn er erfordert sowohl eine unendliche Wärmemenge als auch eine unendliche hydrodynamische Energie. In Wirklichkeit genügt es natürlich, daß das Feld in der näheren Umgebung der Scheibe so beschaffen ist, wie es die Theorie voraussetzt. Daher sind unsere Resultate nicht weniger zuverlässig als die Stokessche Widerstandsformel, die ja gleichfalls eine unendliche Feldenergie voraussetzt. Richtiger gesagt, sie sind sogar zuverlässiger, denn bei uns existiert ja keine homogene Strömung im Unendlichen, so daß die Einwände, welche Oseen* und Noether** mit Recht gegen die Stokessche Theorie vorbringen***, für unseren Fall hinfällig werden. Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei hier noch erwähnt, daß die von uns mehrfach benutzte Verlegung der Rechnungen in die unendlich ferne Kugelfläche nur einen mathematischen Kunstgriff darstellt. Die Resultate bleiben von dem Umstand, daß das Feld die unendlich ferne Fläche nicht erreicht hat, unberührt, wenn nur die hydrodynamische Verteilung an der Oberfläche der Scheibe den von der Theorie errechneten Verhältnissen entspricht.

Wir können unsere Ergebnisse in den folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Das Problem der axialsymmetrischen Reibungsströmung um ein abgeplattetes Ellipsoid wird unter Vernachlässigung quadratischer Glieder allgemein gelöst.

2. Auf Grund dieser Lösung wird die Radiometerkraft auf eine dünne Scheibe von elliptischem Profil streng berechnet.

---

* C. W. Oseen, Ark. f. Mat. Astron. och Fys. **7**, Nr. 1, 1910.

** F. Noether, ZS. f. Math. u. Phys. **62**, 1911.

*** Diese Einwände beziehen sich nicht auf die Unendlichkeit der Feldenergie, auch die Oseensche Lösung liefert eine logarithmisch unendliche Energie.

3. Die Diskussion der Lösung zeigt, daß zwei charakteristische Grenzfälle zu unterscheiden sind. Für sehr schlecht Wärme leitende Scheiben gilt die Einsteinsche Formel: die Kraft ist proportional dem Radius und unabhängig von der Dicke. Für gut leitende Scheiben ist es umgekehrt: die radiometrische Kraft ist proportional der Dicke und unabhängig vom Radius.

4. Die Behauptung wird begründet, daß die für ellipsoidische Scheiben abgeleiteten Formeln auch die Verhältnisse für planparallele Scheiben gut darstellen.

Zur Zeit Aachen, Aerodynam. Institut d. Technischen Hochschule, Dezember 1927.

Zur Axiomatik der fünfdimensionalen Relativitätstheorie*.

Von **Heinrich Mandel** in Leningrad (Petersburg).

(Eingegangen am 10. Januar 1929.)

Die Axiomatik der fünfdimensionalen Begründung der einheitlichen Feldtheorie wird untersucht und verallgemeinert.

Während man von dem Verständnis der mikroskopischen Physik heute noch weit entfernt ist, haben wir in der makroskopischen Physik ein logisch sehr vollkommenes und in sich geschlossenes Bild vor uns, so daß hier schon wohl die Frage nach der Axiomatik gestellt werden kann.

Insofern die elektromagnetischen Erscheinungen nicht mit berücksichtigt werden, ist tatsächlich eine Axiomatisierung bereits durch die Einsteinsche Relativitätstheorie gegeben worden. Das einzige Axiom besteht nämlich darin, daß man a priori dem vierdimensionalen Raum-Zeit-Kontinuum R_4 eine völlig beliebige Riemannsche Metrik und einen beliebigen Krümmungstensor K_{ikem} zuschreiben kann; a posteriori sind diese Eigenschaften des Weltkontinuums durch die Materie bedingt. Die Verteilung des Materietensors $T_{ik} = K_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} K$ kann durch Erfahrung bestimmt werden.

Eine rein geometrische Untersuchung des physikalisch gegebenen R_4 liefert: 1. die Feldtheorie der Gravitationskräfte und 2. die Dynamik der Materie (d. h. des kontinuierlich verteilten Tensors der Energie- und Spannungsdichten T_{ik}). Es folgt z. B. das Einsteinsche Gesetz der geodätischen Linie aus der Identität $\nabla_a T_i^a \equiv 0$ bei der Form des Materietensors, $T_{ik} = \mu Y_i Y_k$, welche der kräftefreien Bewegung entspricht.

Will man aber das elektromagnetische Feld mit dem Gravitationsfeld und den elektrischen Stromvektor mit dem Energie- und Spannungstensor inbegriffen haben, und dementsprechend die einheitliche Feldtheorie gleichfalls geometrisch aufbauen, so stellt man folgende Axiomatik auf:

I. Die Welt ist ein fünfdimensionales Kontinuum R_5 mit Riemannscher Maßbestimmung, die jedoch a priori nicht beliebig ist: vielmehr muß die Existenz im R_5 eines Vektorfeldes V^i, welches den Killingschen Gleichungen

$$\nabla_i V_k + \nabla_k V_i = 0 \qquad (\alpha)$$

genügt, vorausgesetzt werden (Zylindrizitätsbedingung).

II. Die Linien dieses Vektors V^i sind geodätisch. Daraus folgt [mit Rücksicht auf (α)]:

$$V| = \sigma = \text{const} = 1 \qquad (\beta)$$

* Aus einem Vortrag, gehalten am 6. August 1928 in Moskau beim 6. Russischen Physikerkongreß.

(sogenannte Verschärfung der Zylinderbedingung). Nur aus diesen beiden Annahmen und ohne Heranziehen eines Variationsprinzips entwickelt man in einer höchst einfachen Weise die einheitliche makroskopische Feldtheorie in fünfdimensional-kovarianter Form*.

Der Tensor $\nabla_i V_k$, der zu V^i senkrecht ist, stellt gerade das elektromagnetische Feld dar. Die räumliche Verteilung der Ladungs- und Stromdichten kann dabei beliebig vorausgesetzt werden. Die Vakuumform der Feldgleichungen folgt aus einer neuen Annahme, nämlich daß die Richtung V^i eine Hauptrichtung des R_5 darstellt.

Die Zylindrizitätseigenschaft des R_5 entspricht einer wohlbekannten physikalischen Tatsache, dagegen hat das II. Axiom einen nur formalen Charakter, und es muß die Frage gestellt werden, ob man nicht bloß aus dem einen I. Axiom (der nichtverschärften Zylindrizität) ebenfalls zur gleichen Theorie gelangen könnte. Wir wollen weiter zeigen, wie das ausgeführt werden kann.

Wir machen zu diesem Zwecke von einem zuerst von O. Klein und dann unabhängig von A. Einstein ausgesprochenen Gedanken Gebrauch, nämlich daß nicht den γ_{ik} selbst, sondern nur deren Verhältnissen eine objektive Bedeutung zukommt.

Man schreibt dann im speziellen Z-Koordinatensystem die Potentiale:

$$g_{ik} = \frac{\gamma_{ik}}{\gamma_{55}} - \frac{\gamma_{i5}}{\gamma_{55}}\frac{\gamma_{k5}}{\gamma_{55}}, \qquad \varphi_i = \frac{\gamma_{i5}}{\gamma_{55}}.$$

Es wird dabei mit $\gamma_{55} = \sigma^2$ der Fünferskalar σ festgelegt.

Dieselbe Behauptung drücken wir in einer invarianten und etwas allgemeineren Form aus: die Metrik eines R_5 ist nur bis zu dem skalaren Faktor σ^2 bestimmt (σ ist eine beliebige Funktion aller Koordinaten)**. Es läßt sich zeigen, daß alle physikalischen Gleichungen in einer Form geschrieben werden können, die invariant ist gegenüber allen sogenannten konformen Transformationen des R_5:

$$\gamma_{ik} = \sigma^2 \mathring{\gamma}_{ik}.$$

Achtet man nicht auf die Konforminvarianz der Gleichungen, und setzt man $\sigma = \text{const.} = 1$ (eine bedeutende Vereinfachung aller Rechnungen!), so ist dies gerade die Verschärfung der Kaluzaschen Zylindrizitätsbedingung. Man wählt dann jenen R_5, der den Bedingungen I und II genügt und den wir im folgenden mit $\mathring{R}_5$ bezeichnen werden.

---

* Vgl. ZS. f. Phys. **45**, 285, 1927.

** Man verwechsele nicht mit dem Weylschen Kontinuum, denn bei der Riemannschen Übertragung verschwindet die Streckenkrümmung identisch.

Bei der konformen Transformation bleibt die Zylindrizitätseigenschaft des $\dot{R}_5$ im allgemeinen überhaupt nicht bestehen: das Feld V^i ändert sich bei einer konformen Transformation nämlich derart, daß es nicht mehr den Gleichungen (α) genügt, sondern den allgemeineren Gleichungen *:

$$\nabla_i V_k + \nabla_k V_i = \varrho \gamma_{ik}, \qquad (\alpha')$$

wobei $\varrho = 2 V^a \nabla_a \log \sigma$.

Das elektromagnetische Feld wird nun durch den Tensor

$$\nabla_i \sigma^{-2} V_k - \nabla_k \sigma^{-2} V_i$$

dargestellt und bleibt auch in diesem allgemeineren Falle zum Vektor V^i senkrecht.

Nur wenn $\varrho = 0$, ist R_5 zylindrisch. Um im allgemeinen die Eigenschaften irgend eines R_5 zu beschreiben, hat man also gemäß (α') die Existenz so eines Vektorfeldes V^i vorauszusetzen, welches den Gleichungen (α') genügt, d. h. statt der Zylindrizitätsbedingung (Axiom I) das folgende allgmeinere Axiom I′ zu formulieren: „Die einzige Einschränkung für R_5 lautet: R_5 läßt sich konform in einen (verschärft-) zylindrischen $\dot{R}_5$ transformieren."

Die Annahme liegt nahe, daß in der Mikrophysik die Konforminvarianz nicht mehr bestehen bleibt und ϱ dort nicht willkürlich zu wählen ist, sondern eine irgendwie bestimmte Funktion darstellt **. Nun soll die Frage gestellt werden, ob man nicht ϱ als Schrödingersche Wellenfunktion deuten könnte?

Eine Wellengleichung von der Form $\nabla^2 \varrho = 0$ erhält man tatsächlich bei der Voraussetzung $K = 0$ (K bedeutet den Krümmungsskalar des R_5). Bei einer allgemeineren Voraussetzung $V^a \nabla_a K = 0$ folgt die unhomogene Gleichung: $\nabla^2 \varrho = \frac{1}{4} K \varrho$ ***.

Die Frage, inwiefern man die hier entwickelten geometrischen Ansichten als Ausgangspunkt für eine geometrische Deutung der wellenmechanischen Begriffe wirklich ansehen kann (und auch so verallgemeinern, daß in der Wellengleichung der Spineffekt mitberücksichtigt wird), soll hier unbeantwortet bleiben; ich hoffe aber demnächst darauf zurückkommen zu können.

---

* Die diesbezüglichen Rechnungen sind ausgelassen und können im bekannten Lehrbuch von I. Schouten, Der Ricci-Calcül, nachgelesen werden, S. 168 und 211.

** Zum Beispiel erhält man daraus ohne weiteres die Theorie so eines R_3, wo die γ_{ik} sich in der fünften Richtung periodisch ändern.

*** Vgl. über die unhomogene fünfdimensionale Wellengleichung z. B. bei O. Klein, ZS. f. Phys. **46**, 202, 1927.

Zur tensoriellen Form der wellenmechanischen Gleichungen des Elektrons.

Von **Heinrich Mandel** in Leningrad (Petersburg).

(Eingegangen am 1. März 1929.)

Es wird eine fünfdimensionale Form der Diracschen Gleichungen vorgeschlagen und eine mögliche geometrische Deutung des Wahrscheinlichkeitsfeldes Ψ^{ik} besprochen.

1. Die fünfdimensionale Betrachtung erwies sich für die geometrische Deutung der makroskopischen Elektrodynamik als gut geeignet. In der Vakuumelektrodynamik scheint es aber, daß man eigentlich von den elektromagnetischen Wellen nur im Sinne eines Wahrscheinlichkeitswellenfeldes sprechen darf, dessen Amplituden das Vorhandensein der polarisierten Lichtquanten* in derselben Art angeben, wie die Amplituden der sogenannten Ψ^{ik}-Wellen das Vorhandensein der polarisierten Elektronen.

Die Analogie ist ja in der letzten Zeit bereits von mehreren Seiten hervorgehoben und besprochen worden.

In manchen Fällen des Ψ^{ik}-Feldes kann wohl eigentlich von einer quasi-makroskopischen Betrachtung des Einkörperproblems die Rede sein, man denke etwa an ein Bündel von monochromatischen Kathodenstrahlen in irgend einem äußeren Kraftfelde.

Deswegen soll hier die Frage nach der geometrischen Deutung auch des Ψ^{ik}-Feldes und der Diracschen Feldgleichungen gestellt werden.

2. Wir bedienen uns der von W. Gordon** und J. Frenkel*** herrührenden tensoriellen Form der Diracschen Gleichungen, wobei die Wellenfunktionen durch einen Tensor Ψ^{ik} dargestellt sind. Diesen Tensor schreiben wir fünfdimensional folgendermaßen:

$$\Psi^{ik} = \psi\,\gamma^{ik} + \Psi^{[ik]}. \tag{1}$$

und ebenso einen zweiten Tensor $\widetilde{\Psi}^{ik}$, wobei die Fünferskalare ψ und $\widetilde{\psi}$ und die $(X - X)$-Pseudoprojektionen des antisymmetrischen Teiles $\psi^{ik} = i\,m\,g^i_{\overset{1}{\iota}}\,g^k_{\overset{4}{\varkappa}}\,\Psi^{[\iota\varkappa]}$ bzw. $\widetilde{\psi}^{ik} = i\,m\,g^i_\iota\,g^k_\varkappa\,\widetilde{\Psi}^{[\iota\varkappa]}$ bis auf konstante Faktoren genau den Bezeichnungen der zitierten Frenkelschen Arbeit entsprechen.

---

* Vgl. P. Jordan, ZS. f. Phys. **44**, 292, 1927.

** W. Gordon, ebenda **50**, 630, 1928.

*** J. Frenkel, ebenda **52**, 356, 1928. Der Verfasser hat mir liebenswürdigerweise die Möglichkeit gegeben, seine Arbeit noch im Manuskript zu lesen.

3. Bekanntlich* haben nur die $(\overset{1}{X} - \overset{4}{X})$-Pseudoprojektionen der Fünfervektoren**, und andererseits die $\overset{5}{X}$-Projektion derselben*** unmittelbare physikalische Bedeutung.

Deswegen führen wir die entsprechenden orthogonalen Komponenten $\overset{*}{\nabla}_i$ des Gradienten ∇_i ein; für $i \neq 5$ hatten wir schon****

$$\overset{*}{\nabla}_i A^k \cdots = \Delta_i A^k \cdots, \tag{2a}$$

für $i = 5$ definieren wir:

$$\overset{*}{\nabla}_5 A^k \cdots = \nabla_5 X^5 X_\nu A^\nu \ldots \tag{2b}$$

Daraus folgt also z. B.: $\overset{*}{\nabla}_i \overset{*}{\nabla}_5 = \overset{*}{\nabla}_5 \overset{*}{\nabla}_i = 0$, für $i \neq 5$.

Wir betrachten diese fünf Differentialoperatoren $\overset{*}{\nabla}_i$, $i = 1 \ldots 5$ als Komponenten eines symbolischen Fünfervektors. Im folgenden benutzen wir also nicht den Vektor ∇_i (den fünfdimensionalen Gradienten), sondern immer nur $\overset{*}{\nabla}_i$.

Demgemäß können wir die linke Seite der Gleichung (54) — ZS. f. Phys. **45**. 285, 1927 — jetzt auch in der Form $\overset{*}{\nabla}_\nu \mathfrak{M}_i^\nu$ schreiben; für einen Tensor, wie $\mathfrak{M}^{ik}$, der vollständig in der $(\overset{1}{X} - \overset{4}{X})$-Pseudoprojektion liegt und von x^5 (in der Richtung der „Zylinderachse") unabhängig bleibt, ist ja

$$\overset{*}{\nabla}_i = g_i^\nu \nabla_\nu = \Delta_i, \quad i \neq 5.$$

4. Sodann schreiben wir an der Stelle der Gleichungen (15a) der zitierten Frenkelschen Arbeit folgendes System der zehn linearen Divergenzgleichungen in fünfdimensionaler Form:

$$\overset{*}{\nabla}_\nu \mathfrak{P}^{i\nu} = 0 \tag{3a}$$

$$\overset{*}{\nabla}_\nu \tilde{\mathfrak{P}}^{i\nu} = 0. \tag{3b}$$

---

* Vgl. ZS. f. Phys. **45**, 285, 1927 und **49**, 697, 1928. Wir bedienen uns hier der Bezeichnungen jener Arbeit.

** Wie z. B. die Vierergeschwindigkeit $Z^i = \frac{dx^i}{d\tau} = (Y^i - X^i (X_\nu Y^\nu)) \frac{ds}{d\tau}$ $\left(\text{wobei } Y^i = \frac{dx^i}{ds} \text{ der Einheitsvektor der Fünfergeschwindigkeit}\right)$.

*** Wie z. B. das Verhältnis der Ladung zur Masse $\frac{e}{m} = (X_\nu Y^\nu) \frac{ds}{d\tau}$.

**** ZS. f. Phys. **49**, 697, 1928.

Die in $\overset{*}{\nabla}_i$ quadratischen Gleichungen lauten danach:

$$\overset{*}{\nabla}_\mu \overset{*}{\nabla}_\nu \mathfrak{P}^{\mu\nu} = 0, \tag{4a}$$

$$\overset{*}{\nabla}_\mu \overset{*}{\nabla}_\nu \tilde{\mathfrak{P}}^{\mu\nu} = 0, \tag{4b}$$

oder ausführlich (im Z-Koordinatensystem) ausgeschrieben, (4a) z. B.:

$$\overset{*}{\nabla}_\mu \overset{*}{\nabla}_\nu \mathfrak{P}^{\mu\nu} = g^{\sigma}_{\mu} \nabla_\sigma g^{\mu}_{\lambda} g^{\tau}_{\nu} \nabla_\tau g^{\lambda}_{\iota} g^{\nu}_{\varkappa} (\psi \gamma^{\iota\varkappa} + \mathfrak{P}^{[\iota\varkappa]}) + \overset{*}{\nabla}^2_5 X^5_5 X^5_5 X_\mu X_\nu \mathfrak{P}^{\mu\nu}$$

$$= g^{\mu\nu} \triangle_\mu \triangle_\nu \psi - \frac{1}{im} (\triangle_{[\mu} X_{\nu]}{}_5 X^5) \partial_5 \psi^{\mu\nu} + \overset{*}{\nabla}^2_5 X^5 X^5 \psi = 0, \tag{5}$$

wobei $\triangle_i = \overset{4}{\nabla}_i - X_i X^5 \partial_5$, und $\overset{4}{\nabla}_i$ die vierdimensional kovariante Differentiation in bezug auf die Riemannmetrik der g_{ik} bedeutet.

Dies stellt eine unmittelbare Verallgemeinerung für das Magnetelektron der bekannten Klein-Fockschen fünfdimensionalen Wellengleichung dar. Wenn wir den Tensor $\psi^{-1} \mathfrak{P}^{ik}$ als einen nichtsymmetrischen fünfdimensionalen Fundamentaltensor deuten, so kann auch die Gleichung (5) als Wellengleichung $\nabla^2 \psi = 0$ bezeichnet werden.

Beim Übergang zur vierdimensionalen Gleichung folgt

$$\overset{4}{\nabla}^2 \psi - 2 \varphi^\mu \overset{4}{\nabla}_\mu \partial_5 \psi + \varphi^2 \partial_5^2 \psi - \frac{1}{im} \mathfrak{M}_{\mu\nu} \partial_5 \psi^{\mu\nu} + X^5 X^5 \partial_5^2 \psi = 0,$$

wobei das Viererpotential

$$\varphi^i = \gamma^{i5} = -g^{i\nu} \frac{X_\nu}{X_5}, \quad \text{und} \quad 2 \mathfrak{M}_{ik} = \partial_k \frac{X_i}{X_5} - \partial_i \frac{X_k}{X_5}$$

das elektromagnetische Feld darstellt.

Setzt man ferner $\mathfrak{P}^{ik} = \mathfrak{P}^{ik}_0 (x^1 \dots x^4) e^{\frac{2\pi i}{h} e x^5}$ und wählt man die Einheit auf der fünften Achse, so daß $X^5 = \frac{m}{e}$ (e, m bedeuten Ladung und Masse des Elektrons), so folgt

$$\overset{4}{\nabla}^2 \psi_0 - \frac{4\pi i}{h} e \varphi^\mu \overset{4}{\nabla}_\mu \psi_0 - \frac{4\pi^2}{h^2} \left[(e^2 \varphi^2 - m^2) \psi_0 \, 2 \mathfrak{M}_{\mu\nu} \frac{e h}{4\pi m} \psi_0^{\mu\nu} \right] = 0. \tag{6}$$

Dies stimmt genau mit der bekannten vierdimensionalen Form der Wellengleichungen eines magnetischen Elektrons in einem beliebigen Kraftfelde überein. Ebensolche Gleichung erhält man aus (4b), wenn man statt $\mathfrak{P}^{ik}$ den Tensor $\tilde{\mathfrak{P}}^{ik}$ zugrunde legt. Obgleich $\mathfrak{P}^{ik}$ und $\tilde{\mathfrak{P}}^{ik}$ nicht antisymmetrisch sind, können sie in einem gewissen Sinne (wir gehen dennoch nicht näher darauf ein) als einander duale Tensoren bezeichnet werden.

5. Da es uns hier nur auf die Form der Gleichungen ankommt, so lassen wir die Frage nach dem Ursprung dieser Dualität offen. Physikalisch

heißt es also, daß die folgende geometrische Fragestellung sich eigentlich nur auf den Fall sehr starker äußerer Magnetfelder bezieht, so daß man die Wahrscheinlichkeit der inversen Orientierung der Magnetonen vernachlässigen kann.

Das elektromagnetische antisymmetrische Tensorfeld im R_5

$$\nabla_i \underset{5}{X}_k = \nabla_{[i} \underset{5}{X}_{k]} = \frac{e}{m} \mathfrak{M}_{ik}$$

sagt aus: in der Richtung $\underset{5}{X}^i$ ändert sich die Metrik nicht, d. h. R_5 ist in dieser Richtung zylindrisch. (Erstes System der Maxwellschen Gleichungen). Die Integrabilitätsbedingungen dieser Gleichungen im Vakuum bilden das zweite System der Maxwellschen Gleichungen.

$$\overset{*}{\nabla}_\nu \mathfrak{M}^{i\nu} = \nabla_\nu \mathfrak{M}^{i\nu} = 0.$$

Dem analog sagt ein Tensorfeld $\nabla_i Y_k$ von der Beschaffenheit

$$\nabla_i Y_k = \psi \gamma_{ik} + \nabla_{[i} Y_{k]} = \varphi_{ik} \tag{7}$$

aus: in der Richtung Y^i ändert sich die Metrik konform (periodisch z. B.) d. h. R_5 erfährt in dieser Richtung eine infinitesimale konforme Transformation*.

Die Integrabilitätsbedingungen dieser Gleichungen (7) ergeben (beim Verschwinden des Krümmungstensors K_{iklm} des R_5) die Gleichung (3a):

$$\overset{*}{\nabla}_\nu \varphi^{i\nu} = 0.$$

Man sieht leicht ein, daß das Feld φ^{ik} danach diejenige geometrische Eigenschaft des R_5 ausdrückt, welche als eine unmittelbare Verallgemeinerung der Zylindrizität gelten kann.

Verschwindet nämlich der Skalarteil ψ, so wird R_5 in der Richtung Y^i zylindrisch, dabei fällt aus der Wellengleichung die Masse des Teilchens heraus. Ist ferner die Richtung Y^i zur Raum-Zeit Welt ortogonal, also mit der des $\underset{5}{X}^i$ identisch, so erhält die Gleichung (3a) die bekannte Form der Maxwellschen Gleichungen im Vakuum.

Inwiefern man die hier entworfenen geometrischen Ausführungen als Ausgangspunkt für eine geometrische Deutung der wellenmechanischen Begriffe wirklich ansehen kann, soll indessen dahingestellt bleiben.

Jedenfalls müssen wir nochmals betonen, daß dabei bloß eine ungefähre Analogie mit den makroskopischen (Maxwellschen) elektromagnetischen Gleichungen zugrunde gelegt worden ist.

---

* Über die infinitesimale konforme Transformation des R_5 vgl. auch die vorstehende Arbeit.

Der Gebrauch von Verstärkerröhren zur Messung kleiner Energiebeträge*.

Von **J. Brentano** in Manchester.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1929.)

Es wird hervorgehoben, daß bei einer bestimmten Gruppe von physikalischen Messungen der Energieaustausch zwischen dem Meßgerät und der zu messenden Erscheinung besondere Beachtung verdient. Von diesem Gesichtspunkt aus werden die Eigenschaften einer vom Verfasser angegebenen Brückenschaltung von Verstärkerröhren zur Messung schwacher Gleichströme und kleiner Potentialdifferenzen untersucht, bei welcher Störungsfreiheit gegen äußere Einwirkungen durch das Erfüllen einer Doppelbedingung erzielt werden kann.

1. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit bei der Messung schwacher Gleichströme und kleiner Potentialdifferenzen sind Verstärkerröhren in einer Reihe von Fällen verwendet worden. Es wurden damit Empfindlichkeiten bis zu $5 \cdot 10^{-14}$ Amp. und 10^{-6} Volt erreicht**, doch beschränken Störungen die Anwendbarkeit dieser Verfahren. In einem Referat haben Jaeger und Kussmann*** einige dieser Methoden ausführlich besprochen und den Einfluß der Störungen diskutiert. Es wird hervorgehoben, daß die Einschaltung einer Verstärkerröhre prinzipiell die Möglichkeit bietet, die Empfindlichkeitsgrenze zu überschreiten, die für das Galvanometer durch die Brownsche Bewegung des schwingenden Systems gezogen ist, daß jedoch die Störungen, die durch Schwankungen des Anoden- und des Heizstromes hervorgerufen sind, die Leistungsfähigkeit in jedem der betrachteten Fälle so sehr einschränken, daß Jaeger und Kussmann den Wert der Verstärkerröhre darin sehen, günstigere Beobachtungsbedingungen zu gewähren und den Gebrauch technisch robusterer Apparate zu ermöglichen, nicht jedoch die Meßgrenze anderer Instrumente zu erweitern. Auch kann wegen der Störungen von der der Verstärkerröhre eigenen Möglichkeit stufenweiser Verstärkung kein Gebrauch gemacht werden. Sie suchen einen Fortschritt in größerer Konstanz der Batterien.

Eine Arbeit, welche die Messungen sehr schwacher Strahlungen verlangte, gab den Anlaß, die Leistungsfähigkeit einer von mir früher beschriebenen Anordnung, bei der Verstärkerröhren in einer störungsfreien

---

* Vortrag auf der 90. Vers. D. Naturf. u. Ärzte in Hamburg 1928.

** R. Jaeger und H. Scheffers, Wiss. Veröffentl. d. Siemenskonzerns **4**, 235, 1925.

*** R. Jaeger und A. Kussmann, Phys. ZS. **28**, 645, 1927.

Brückenschaltung verwendet werden, näher zu untersuchen. Ich möchte darüber hier unabhängig von dem weiteren Ziel der Arbeit berichten, da die dabei auftretende Aufgabe allgemeineres Interesse zu haben scheint.

Die Messung verlangt zunächst hohe Empfindlichkeit und Störungsfreiheit gegenüber äußeren Einwirkungen, ferner gehört sie zu jener Gruppe von Fällen, bei denen der Energieaustausch zwischen der zu messenden Erscheinung und dem Meßgerät möglichst klein sein muß. Es sei gestattet, durch ein Beispiel darauf hinzuweisen, wie diese letztere Forderung unter Umständen als eine besondere Bedingung auftreten kann. Bei Temperaturmessungen wird im allgemeinen, wo genügende Wärmekapazitäten und guter Wärmeübergang gegeben sind, eine Thermosäule aus zahlreichen relativ dickdrähtigen Elementen eine sehr hohe Genauigkeit der Temperaturbestimmung ermöglichen. Soll hingegen die Erwärmung einer dünnen Schicht etwa unter dem Einfluß einer schwachen Strahlung verfolgt werden, so würde die Thermosäule in der vorhin angedeuteten Form gänzlich ungeeignet sein; die Aufgabe verlangt vielmehr ein Meßgerät, das mit der kleinstmöglichen Energiezufuhr betätigt werden kann, wenn die Gefahr einer ernstlichen Fälschung der Resultate vermieden werden soll. Ähnlich kann bei der Messung kleiner Potentialdifferenzen mit einem Galvanometer mit Leichtigkeit eine Empfindlichkeit von 10^{-7} Volt erreicht werden, bei manchen Aufgaben hingegen, bei denen isolierte Leiter begrenzter Kapazität vorliegen, wird das Elektrometer trotz der geringeren Empfindlichkeit von etwa 10^{-4} Volt wegen des kleineren Energieaufwandes den Vorzug verdienen, es wird dann auch die Isolation des Instruments und seine Kapazität zu beachten sein. Es handelt sich um Fälle, bei denen die zu messende Erscheinung durch den Energieaustausch mit dem Meßgerät merklich verändert wird. Die Energiezufuhr bzw. der aufzuwendende Effekt, die mit dem Skalenausschlag Eins verbunden sind, verdienen dann neben der Empfindlichkeit besonders hervorgehoben zu werden. Dieser Punkt wird bei der Bewertung von Meßverfahren häufig außer acht gelassen und scheint auch bei der Verwendung der Verstärkerröhre zu Gleichstrom- und Gleichspannungsmessungen relativ wenig beachtet worden zu sein.

Bei der Einführung einer Relaiswirkung muß dann in jedem solchen Falle darauf geachtet werden, wie weit eine Rückwirkung des durch das Relais gesteuerten Vorgangs auf die zu messende Erscheinung stattfinden kann.

2. Es sei vorweggenommen, daß die Betrachtung der Verstärkerröhre in der Brückenschaltung zeigt, daß eine gewisse Rückwirkung vorhanden

ist und daß ferner ihr Verhalten dem eines Galvanometers von hohem Widerstand insofern entspricht, als mit einem Ausschlag ein gewisser Gitterstrom und damit ein bestimmter aufzuwendender Effekt verbunden sind. Unter Verhältnissen, die der Röhre entsprechen (Widerstände von etwa 10^8 Ohm), ist dieser Effekt jedoch nur etwa das 10^{-4} bis 10^{-5} fache von dem Effekt, der in dem Brückengalvanometer aufzuwenden ist. Verglichen mit dem Elektrometer, zeigt sich die Möglichkeit, mit der Verstärkerröhre eine größere Spannungsempfindlichkeit zu erreichen und den Energieaufwand, um einen Schwellenwert des Ausschlags zu erhalten (als ballistischer Ausschlag des Galvanometers), kleiner zu machen. Doch ist zu beachten, daß beim Elektrometer eine sehr gute Isolation erzielbar ist und daß dementsprechend der aufzuwendende Effekt sehr klein sein kann. Dies erscheint dann als ein Vorteil, wenn eine Summation über eine längere Zeitspanne, d. h. eine allmähliche Aufladung den Beobachtungsverhältnissen entspricht. Es ergibt sich, daß die Verstärkerröhre kein so vollkommenes Relais ist, wie zunächst vielleicht erwartet werden könnte, doch erscheint ein gewisses Gebiet abgegrenzt, in dem sie die Meßgrenze anderer Vorrichtungen zu überschreiten und gleichzeitig den Energieaustausch zu verkleinern gestattet.

Bei der Relaiswirkung einer Verstärkerröhre wird die durch eine Änderung der an das Gitter gelegten Spannung hervorgerufene Veränderung des Anodenstromes gemessen, wobei wir auf den mittleren geradlinigen Teil der Gitterspannung-Anodenstrom-Charakteristik angewiesen sind. Es werden also Differenzwirkungen gemessen und Meyer, Rosenberg und Tank*, welche zuerst photoelektrische Ströme mit großer Genauigkeit in dieser Weise maßen, haben von einer Potentiometereinrichtung Gebrauch gemacht, um die Änderungen des Anodenstromes als Galvanometerausschläge hervortreten zu lassen.

3. Um die Einwirkung äußerer Störungen, der jede Anordnung, bei der Differenzwirkungen gemessen werden, besonders ausgesetzt ist, herabzusetzen, hat der Verfasser eine Schaltung angegeben**, bei der zwei Verstärkerröhren V_1 und V_2 (Fig. 1) anliegende Zweige einer Wheatstoneschen Brücke bilden. Die anderen zwei Zweige bestehen aus Ohmschen Widerständen r_1 und r_2, das Galvanometer G liegt zwischen den Anoden, die Anodenspannung zwischen der Verbindung von r_1 und r_2 und einem gemeinsamen Punkt der Heizkreise der Röhren. Wie ersichtlich, ist die

* E. Meyer, H. Rosenberg und F. Tank, Arch. sc. phys. et nat. **5**, 260, 1920; siehe auch M. Schein, Ann. d. Phys. **85**, 257, 1928.

** J. Brentano, Nature **108**, 532, 1921.

Schaltung so getroffen, daß eine gemeinsame Akkumulatorenbatterie die Heizströme der beiden Röhren liefert, die durch die Widerstände R_1 und R_2 reguliert werden können.

Eine Änderung der Gitterspannung einer der beiden Röhren wirkt wie eine Änderung des Widerstandes des betreffenden Brückenzweiges und bewirkt einen Ausschlag des Galvanometers. Die Ausdrücke für die Stromverteilung der Wheatstonebrücke mögen auf den Stromkreis angewandt werden, es läßt sich leicht zeigen, daß die größte Empfindlichkeit gegeben ist, wenn die Widerstände der Brückenzweige und des Galvanometers die gleiche Größenordnung haben.

Das Gitter der einen Röhre V_1 wird zur Messung benutzt, indem das zu messende Potential an D angelegt wird bzw. D und ein entsprechender Punkt des Heizstromkreises E zu einem hohen Widerstand, durch den der zu messende Strom fließt, parallel liegen. Das Potential des Gitters soll in der Nachbarschaft des Wertes bleiben, den es isoliert annimmt, und eine entsprechende elektromotorische Kraft ist unter Umständen zwischenzuschalten.

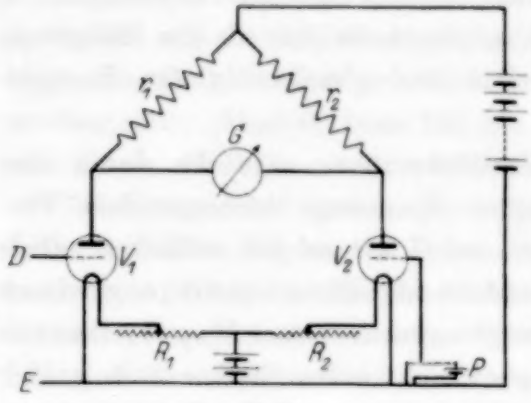


Fig. 1.

Die Zuschaltung der zweiten Röhre V_2 im anliegenden Brückenzweig dient dazu, Schwankungen der im Anoden- und im Heizstromkreis wirkenden elektromotorischen Kräfte, wie sie durch Veränderungen der Batterien oder durch die Einwirkung von veränderlichen äußeren Feldern auftreten können, zu kompensieren.

Bei zwei gänzlich gleichartigen Röhren wäre diese Kompensation durch die Schaltung selbst ohne weiteres gewährleistet; für den praktisch gegebenen Fall verschiedener Röhren sei zur Diskussion die Vallaurische Beziehung zwischen Anodenstrom i_a, Gitterspannung V_g und Anodenspannung V_a

$$i_a = a V_g + b V_a + c$$

herangezogen, in der die Faktoren a, b und c Konstanten sind.

Für die Einstellung der Brücke, d. h. für das Verschwinden des Stromes in G gilt

$$i_{a1} : i_{a2} = r_2 : r_1, \qquad (1)$$

und wenn die Einstellung der Brücke bei einer Variation δV der elektromotorischen Kraft im Anodenstromkreis bestehen bleiben soll und man berücksichtigt, daß $\frac{\partial i}{\partial V_a} = b$ ist, so ergibt sich

$$\frac{\partial i_{a1}}{\partial i_{a2}} = \frac{b_1}{b_2}$$

oder

$$b_1 : b_2 = r_2 : r_1, \tag{2}$$

wobei die Indizes 1 und 2 die auf die Röhren V_1 und V_2 bezüglichen Größen kennzeichnen.

Gleichungen (1) und (2) stellen eine Doppelbedingung dar, die erfüllt sein muß, um den Einfluß von Schwankungen der im Anodenkreis wirkenden elektromotorischen Kräfte zu eliminieren. Das Verhältnis der Widerstände r_1 und r_2 ist also durch die Bedingung (2) vorgeschrieben, und um Einstellung der Brücke in Übereinstimmung mit (1) zu erhalten, muß das Verhältnis der Anodenströme entsprechend abgeglichen werden. Dies kann dadurch geschehen, daß man an das Gitter der Kompensationsröhre eine solche Spannung anlegt, daß die Bedingung (1) für die Nulleinstellung der Brücke erfüllt wird.

Die Gleichung, die wir zur Darstellung der Beziehung zwischen Anodenstrom und Gitter- und Anodenspannung gewählt haben, stellt nur eine Näherung dar, und die Größen b_1 und b_2 sind selbst von den Gitterspannungen der Röhren in einem gewissen Maße abhängig, so daß das Verhältnis der Widerstände r_1 und r_2 so gewählt werden muß, wie es den tatsächlich angelegten Spannungen entspricht. Dies bringt aber keine Schwierigkeit mit sich, da die Möglichkeit, den Einfluß von äußeren Störungen auf den Anodenkreis zu kompensieren, sich im wesentlichen daran knüpft, daß die Kompensationsröhre es gestattet, durch die Wahl der Gitterspannung und des Verhältnisses r_1/r_2 über zwei Größen zu verfügen, die in dem Sinne unabhängig sind, daß der Doppelbedingung genügt werden kann.

Durch Berücksichtigung dieser Beziehung mit zwei ungleichen Röhren, bei denen $\frac{b_1}{b_2} = 1{,}75$ war, einem für die Kompensation ungünstigen Falle, wurde z. B. gefunden, daß, wenn $R_1 = 1210\,\Omega$ und $R_2 = 2120\,\Omega$ waren, eine Änderung der Anodenspannung um ± 2 Volt bei einer Spannung der Anodenbatterie von 57 Volt einen Galvanometerausschlag von 0,3 Skalenteilen hervorbrachte, einer Änderung von ± 5 Volt entsprach ein Ausschlag von 0,8 Skalenteilen. Eine als Störung auftretende

Schwankung der elektromotorischen Kraft im Anodenstromkreis von 1% würde also einen Galvanometerausschlag von 0,09 Skalenteilen hervorrufen. Die Empfindlichkeit war in diesem besonderen Falle ein Skalenteil Galvanometerausschlag für $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ Volt Spannungsänderung am Gitter der Meßröhre oder für Strommessung $2 \cdot 10^{-11}$ Amp./Skalenteil.

Die Kompensation von Schwankungen im Heizstromkreis ist bei den neuzeitigen hochevakuierten Röhren von weit geringerer Bedeutung als früher, da man zweckmäßigerweise die Röhren unter solchen Verhältnissen betreibt, daß eine genügend dichte Raumladung die Glühdrähte umgibt. Außerdem ist der Heizstromkreis viel leichter gegen den Einfluß von elektromagnetischen Störungen unempfindlich zu machen. Soweit jedoch eine Kompensation nötig ist, kann sie durch entsprechendes Einstellen der Widerstände R_1 und R_2 erfolgen, unabhängig von der im Obigen besprochenen Kompensation des Anodenkreises*.

Bei meinen Versuchen im Jahre 1921, über die ich in Nature berichtete, zu denen mir nur unvollkommen entgaste, gegen jede Schwankung des Heizstroms sehr empfindliche Röhren zur Verfügung standen, war die Kompensation der Heizströme besonders wichtig; die Kompensation des Einflusses der Ungleichheiten der Röhren, die sich bei Schwankungen im Anodenkreis fühlbar machte, wurde nur kurz angedeutet.

Neuerdings hat Wynn-Williams** eine Schaltung diskutiert, die der von mir in Nature beschriebenen sehr ähnlich ist, der Unterschied besteht darin, daß an Stelle der zwei getrennten Widerstände R_1 und R_2 im Heizstromkreis ein Widerstandsdraht von konstanter Länge tritt, wobei ein auf diesem verschiebbarer Schneidenkontakt die Verbindung zur Batterie herstellt. In der Einführung dieses Drahtes (des Eurekadrahtes bei Wynn-Williams) wird eine Verbesserung von durch-

* Die auch bei dichter Raumladung verbleibende Änderung des Anodenstromes mit dem Heizstrom ist zu gutem Teil durch den Stromabfall längs des Heizdrahtes bedingt. Bei Verwendung von ähnlichen Röhren in den zwei Brückenzweigen tritt in beträchtlichem Maße eine Kompensation dieses Effekts ein. Ein vollkommener Ausgleich in bezug auf eine probeweise Änderung der elektromotorischen Kraft im Heizstromkreis wird durch Einstellung eines der beiden Vorschaltwiderstände R_1 bzw. R_2 und eventuell eines im allgemeinen Teil der Heizstromkreise liegenden Widerstandes erreicht, wobei darauf zu sehen ist, daß für beide Röhren die Bedingung genügend dichter Raumladung erfüllt bleibt, damit die Kompensation im Anodenkreis durch diese Einstellung nicht beeinflußt wird.

** C. E. Wynn-Williams, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 811, 1927. Wynn-Williams beschreibt die von mir angegebene Anordnung in allgemeiner Form als die alte Anordnung, ohne die Publikation selbst zu nennen, so daß es schwer ist, zu entnehmen, auf welche Arbeit er sich bezieht und ob außer meiner Publikation die eines anderen Autors vorlag, die mir entgangen ist.

greifender Bedeutung gesehen. So gerne ich die Arbeit von Wynn-Williams anerkennen möchte, muß doch darauf hingewiesen werden, daß die von ihm gegebene Diskussion, die sich an die Behandlung der Wheatstonebrücke anschließt, wesentliche Punkte unberücksichtigt läßt, indem er auch mit hochevakuierten Röhren das Hauptgewicht auf die Kontrolle der Heizströme richtet und dabei die Bedingungen für die unabhängige Kompensation im Anodenkreis nicht beachtet*.

4. Bei der Messung von sehr schwachen Strömen unter Bedingungen, die der Messung von Ionisationsströmen oder von photoelektrischen Strömen entsprechen, könnte man die allmähliche Aufladung des Gitters bzw. den durch die Ladungsverluste des Gitters bedingten Gleichgewichtszustand beobachten. Man ist dann sehr stark von der Veränderlichkeit der Isolation abhängig, so daß es zweckmäßig ist, einen hochohmigen Widerstand r_3 zwischen dem Gitter und einem Punkt einzuschalten, dessen Potential in bezug auf den Heizdraht festliegt, um definierte Verhältnisse zu erhalten.

Solche Messungen gehören zu der Gruppe von Fällen, bei denen nur beschränkte Energiemengen zur Verfügung stehen und der Energieaustausch mit dem Meßgerät möglichst klein gemacht werden muß, auf die wir eingangs hingewiesen haben.

---

* C. E. Wynn-Williams, l. c. Es ist nicht ganz leicht zu erkennen, daß der Ersatz der zwei Widerstände R_1 und R_2 durch den „Eurekadraht" die Anordnung prinzipiell ändert; auch aus den Ergebnissen von Wynn-Williams ist dies nicht zu entnehmen, denn er findet als Grenze für die Stromempfindlichkeit 10^{-12} bis 10^{-13} Amp. und als Spannungsempfindlichkeit $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ Volt, welche Werte die von mir seinerzeit mit recht ungeeigneten Apparaten beobachteten und in Nature mitgeteilten Empfindlichkeiten nicht überschreiten. Die Grenze für die von Wynn-Williams beobachtete Empfindlichkeit ist tatsächlich durch Störungen gesetzt, so daß die Anordnung, die zunächst für Ionisationsmessungen, Reichweitebestimmungen und ähnliche Aufgaben bestimmt ist, auf die ich ebenfalls Bezug genommen hatte, auch als empfindlicher Detektor für drahtlose Wellen empfohlen wird. Eine solche Universalität des Meßgeräts ist mehr, als füglich gewünscht werden kann; es ist zu berücksichtigen, daß Wynn-Williams tatsächlich keine Kompensation im Anodenkreis erzielt und, wie es scheint, das Gitter der Kompensationsröhre isoliert, ohne auf die Beziehung zwischen Kapazität und Ableitungswiderstand zu achten. In einer späteren Arbeit von Wynn-Williams (Phil. Mag. **6**, 324, 1928) wird gezeigt, daß Messungen in der Nähe einer Röntgenröhre gemacht werden können; dies wird ermöglicht durch die Anwendung sehr vollkommener Abschirmungsmaßnahmen. Daß Messungen solcher Art mit nicht kompensierten Röhrenschaltungen geschehen können, wenn zu weitgehenden Schutzmitteln gegriffen wird und höchste Empfindlichkeit nicht gefordert ist, wurde von Du Prel (Ann. d. Phys. **70**, 199, 1923) gezeigt.

Beachten wir zunächst die Kapazität des Gitters, welches der Größenordnung nach 10 $m\mu$F beträgt, und die der Verstärkerröhre zukommende Spannungsempfindlichkeit, welche bei einer Empfindlichkeit des Brückengalvanometers von 10^{-9} Amp. mit gewöhnlichen Röhren zu 10^{-6} Volt anzusetzen ist, so ist zu erwarten, daß sich durch Verbesserung der Isolation und Erhöhung des Ableitungswiderstandes sehr günstige Verhältnisse ergeben. Es ist jedoch die Rückwirkung des durch das Relais gesteuerten Vorgangs zu beachten, die hier dadurch bedingt ist, daß wegen der gegenseitigen Kapazität von Gitter und Anode die von einer primären Änderung der Gitterspannung hervorgerufene Änderung der Potentialverteilung in der Brücke auf das Gitter zurückwirkt.

Betrachten wir eine einzelne Röhre und sei δe die auf dem Gitter induzierte Ladung, die der Änderung des Anodenpotentials δV_a entspricht so daß $\delta e = C_a \delta V_a$, wobei C_a die gegenseitige Kapazität zwischen Gitter und Anode ist, so ergibt sich als Folge einer Änderung des Gitterpotentials δV_g

$$\delta e = C_a r a \delta V_g, \tag{3}$$

wobei wie früher $a = \frac{\partial i_a}{\partial V_g}$, d. h. die Steilheit der Charakteristik darstellt und r der mit der Anode in Serie geschaltete Widerstand ist. Die der Ladungsänderung δe entsprechende Potentialänderung des Gitters ließe sich durch Vergrößerung der dem Gitter zugeschalteten Kapazität herabsetzen, doch wäre damit in unserem Falle kein Vorteil zu erzielen, im selben Maße würde die Energieempfindlichkeit herabgesetzt *. Diese durch δe ausgedrückte Rückwirkung bedingt einen zusätzlichen Energieaustausch und wirkt wie eine Vergrößerung der Kapazität des Gitters, die zur Folge hat, daß bei beschränkter Ladungszufuhr und großem Ableitungswiderstand die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes nur sehr langsam erfolgt. Eine ähnliche Rückwirkung wird durch jede durch äußere Störungen veranlaßte plötzliche Änderung des Anodenpotentials hervorgerufen.

Wir müssen in dieser Rückwirkung den Grund sehen, warum, ganz abgesehen von Schwierigkeiten technischer Natur, die Gitterisolation zu verbessern, die einen mehr zufälligen Charakter haben, der Erhöhung der Stromempfindlichkeit durch Vergrößerung des Ableitungswiderstandes

* Die Verhältnisse entsprechen im übrigen denen, die bei der Hochfrequenzverstärkung angetroffen werden. H. Greinacher, ZS. f. Phys. **23**, 379, 1924, hat den Einfluß der durch rasche Wechselfelder induzierten statischen Ladungen auf Verstärkerröhren untersucht und vorgeschlagen, eine Kapazität zwischen Anode und Heizstromkreis zu schalten, um ihn herabzusetzen.

gewisse Grenzen gesetzt sind. Die durch äußere Störungen hervorgerufenen Rückwirkungen auf das Gitter lassen sich in der Brückenschaltung in weitgehendem Maße dadurch kompensieren, daß man die Verbindung zum Gitter der Kompensationsröhre ebenfalls über einen hohen Widerstand r_4 (Fig. 2) führt und diesem eine Kapazität C parallel schaltet, so daß sich für beide Gitter gleiche Abklingungszeiten ergeben. Die Größe der Kapazität, die von den Röhrencharakteristiken und einer Reihe Bestimmungstücken der Brücke abhängt, wird am besten durch Versuche gefunden.

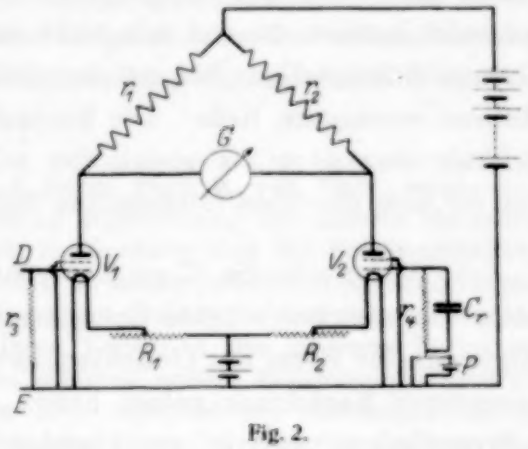


Fig. 2.

Bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse wurden z. B. mit einem Galvanometer von $1{,}2 \cdot 10^{-8}$ Amp./Skalenteil in der Brücke für einen Skalenteil Ausschlag eine Spannungsempfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-5}$ Volt und eine Stromempfindlichkeit von $4 \cdot 10^{-14}$ Amp. beobachtet. Die größte Nullpunktsschwankung war kleiner als 0,2 Skalenteile pro Minute. An das Meßgitter wurden stets negative Spannungen in bezug auf das Gleichgewichtspotential des Gitters gelegt. Für kleine Ausschläge war Proportionalität gut gewahrt, bei 200 Skalenteilen betrug die Abweichung von der Proportionalität 7 %.

Mit verringerter Empfindlichkeit des Galvanometers konnte der Meßbereich leicht um einige Zehnerpotenzen nach der Richtung größerer an das Gitter gelegter Spannungen ausgedehnt werden. Proportionalität der Ausschläge mit den Spannungen blieb in ähnlichen Grenzen erhalten wie bei größerer Empfindlichkeit.

Beziehen wir uns auf Gleichung (3), so erkennen wir, daß die mit einer primären Änderung des Gitterpotentials verbundene Rückwirkung mit Verkleinerung des Widerstandes r und der Kapazität C_a abnimmt.

Wo nicht die größte Empfindlichkeit verlangt wird, ist es zweckmäßig, die Widerstände r_1 und r_2 unter Wahrung der Beziehung (2) zu verkleinern und sie beträchtlich kleiner zu wählen als die Widerstände der Brückenzweige, die aus den Röhren gebildet sind.

Es kann ferner die Rückwirkung durch Verkleinerung der gegenseitigen Kapazität zwischen Gitter und Anode verringert werden. Dies

läßt sich durch Röhren mit zwei Gittern erreichen, indem das äußere Gitter mit einem festen Potential verbunden wird und als Schutzgitter wirkt, während das innere Gitter als Steuergitter dient und so verwendet wird, wie bisher besprochen wurde. Die Rückwirkung der Anode läßt sich auf diese Weise bedeutend herabsetzen. In Fig. 2 sind diese Doppelgitterröhren angedeutet. Versuche bestätigten, daß sich eine hervorragende Unempfindlichkeit gegen äußere Störungen erzielen ließ, doch waren die Gitter der Doppelgitterröhren, die uns zur Verfügung standen, schlecht isoliert, so daß wir nicht in der Lage waren, experimentell die Grenze festzustellen, bis zu der sich der Energieaustausch mit solchen Röhren verringern ließe. Die beobachtete Strom- und Spannungsempfindlichkeit war ungefähr gleich der mit Einfachgitterröhren beobachteten, auf die sich die oben mitgeteilten Zahlen beziehen.

5. Wenn wir die Verstärkerröhre zu Messungen verwenden wollen, bei denen nur beschränkte Energiemengen zur Verfügung stehen, so ist in allgemeinster Form der Gesichtspunkt maßgebend, auf den wir zu Anfang besonderen Nachdruck gelegt haben. Wir haben ihn auch deshalb hier hervorgehoben, weil er am klarsten die der Verstärkerröhre für die in Frage stehenden Aufgaben eigentümlichen Einschränkungen erkennen läßt. Es ergibt sich, daß die Verstärkerröhre keineswegs ein so vollkommenes Relais darstellt, wie aus der erreichbaren Spannungsempfindlichkeit und aus dem Maß der elektrostatischen Kapazität des Gitters erwartet werden könnte.

Die Brückenschaltung ermöglicht es, die nötige Zahl unabhängiger Variablen einzuführen, um den Einfluß von Störungen auf Anoden- und Heizkreis kompensieren zu können und auch einen Teil der Rückwirkung des Gitters aufzuheben. Eine verbleibende Rückwirkung läßt sich nach (3) durch Verkleinerung der Widerstände r_1 und r_2 bzw. durch Einschalten von Schutzgittern herabsetzen. Prinzipiell äußert sich die Rückwirkung im günstigsten Falle als eine Vergrößerung der elektrostatischen Kapazität des Gitters; eine gewisse Ableitung des Gitters ist jedoch unvermeidbar. Die Leistungsfähigkeit der Brücke haben wir mit der eines Galvanometers von hohem Widerstand zu vergleichen, dessen nutzbare Werte zwischen 10^6 und 10^{10} Ohm liegen und dessen Einstellungsdauer usw. wesentlich dem Brückengalvanometer entspricht. In bezug auf den Energieumsatz zeigen unsere Versuche, daß dem Ausschlag Eins ein Effekt von $8 \cdot 10^{-12}$ erg/sec entspricht, was $5 \cdot 10^{-5}$ mal weniger ist als der Umsatz im Brückengalvanometer selbst. Die Grenze war wesent-

lich durch mangelhafte Isolation der von uns verwendeten Röhren gesetzt *.

Es sei noch erwähnt, daß das Potentiometer P zur Kontrolle des Gitters der Kompensationsröhre nicht unbedingt erforderlich ist. Durch Einschalten eines Ohmschen Widerstandes zwischen einer der Anoden und dem entsprechenden Punkt B oder C des Galvanometerzweiges ist es ebenfalls möglich, ein Bestimmungsstück einzuführen, das gestattet, die Brücke den Erfordernissen der Doppelbedingung anzupassen. Doch hatten wir bei unseren Versuchen keine Schwierigkeit, das Potentiometer samt Element genügend zu schützen; die Einstellung ist auf diese Weise besonders einfach.

---

* C. Müller und R. Frisch, ZS. f. techn. Phys. **9**, 445, 1928, vergleichen die von Müller angegebene elektrometrische Registrierung mit anderen Methoden, unter anderem mit den Angaben, die ich in Hamburg über die Brückenschaltung der Verstärkerröhren machte, wobei sie die Stromempfindlichkeit zugrunde legen. Ich glaube, daß ein Vergleich auf Grund der mitgeteilten Zahlen nicht ganz statthaft ist, da Müller und Frisch bei ihren Versuchen den mittleren Fehler zur Kennzeichnung der Genauigkeit angeben, während andere Bestimmungen sich auf die Empfindlichkeit beziehen. Bei den hier beschriebenen Messungen ist als Stromempfindlichkeit der Strom angegeben, der einen Galvanometerausschlag Eins hervorbringt, wobei in üblicher Weise die Beobachtung unter solchen Bedingungen erfolgte, daß die Einzelablesung mit einem Fehler $\pm$ 0,1 Skalenteil behaftet ist. Mit diesem Hinweis möchte ich jedoch den Wert der elektrometrischen Registrierung keineswegs einschränken, die ein Verfahren darstellt, das manchen Aufgaben besonders angepaßt ist.

Allgemein läßt sich sagen, daß ein Elektrometer ein in bezug auf den zuzuführenden Effekt ungemein günstiges Meßgerät darstellt, es ist besonders den Fällen angepaßt, wo große Potentialdifferenzen zur Verfügung stehen; beachtet man dann ausschließlich die Stromempfindlichkeit und damit nur einen Faktor der Energiebilanz, so scheinen die Verhältnisse für das Elektrometer besonders vorteilhaft. Es ist wohl in jedem einzelnen Falle in erster Linie auf den besonderen Charakter des Meßverfahrens zu achten; soweit aber Vertauschbarkeit zulässig ist, dürfte die Beachtung des Energieüberganges die Grenze der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Instrumente am besten hervortreten lassen.

Zur Atomtheorie des Ferromagnetismus.

Von **N. Akulov** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1929.)

Hier wird die allgemeine Beziehung zwischen der Änderung der inneren Energiedichte des Eiseneinkristalls und der Fläche zwischen den entsprechenden Magnetisierungskurven für gegen die Hauptachsen des Kristalls verschiedene Feldrichtungen und die allgemeine Formel zur Berechnung dieser Fläche gegeben. Auch wird die Beziehung zwischen dieser Fläche und der Magnetostriktion abgeleitet. Zwischen der Theorie und den Messungsergebnissen wurde in allen Fällen die quantitative Übereinstimmung gefunden.

§ 1. In einer vorgehenden Arbeit* wurde die Berechnung der Energieänderung, welche das Dipolgitter bei beliebiger Deformation erleidet, angegeben. Auf Grund dieser Berechnung wurden dann die Formeln für die Magnetostriktion der Eiseneinkristalle in beliebiger Richtung zu ihren Hauptachsen und bei beliebiger Magnetisierungsrichtung bis zur Sättigung erhalten. Dabei wurde für das magnetische Moment des Eisenatoms die Größe

$$\mu = \frac{J_m}{N'} = \frac{1}{2} J_m \cdot h^{-3}$$

angenommen. Hier ist J_m die Sättigungsmagnetisierung, N' die Zahl der Eisenatome in der Volumeneinheit des Kristalls und h die Gitterkonstante. Für die Differenz zwischen den relativen Längenänderungen des Kristalls parallel den Magnetisierungsrichtungen wurde dabei folgende Formel abgeleitet:

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right) - \left(\frac{\delta l}{l}\right)_A = -2\varkappa[(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2)_B - (s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2)_A], \quad (1)$$

wo $\varkappa = \varkappa_2 - \varkappa_1$**; die s_i sind die Komponenten des Einheitsvektors nach den Hauptachsen des Kristalls, der die Magnetisierungsrichtung bestimmt.

Die berechneten Kurven sind dort mit den Experimentalkurven von Honda und Mashiyama zusammengestellt worden und dabei wurde in allen Fällen eine Übereinstimmung nicht nur in dem allgemeinen Verlauf

---

* N. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928; hier als I. zitiert.

** $\varkappa = a \frac{1+\sigma}{E} J_m^2$, wo σ der Poissonsche und E der Elastizitätsmodul und a ein Zahlenfaktor sind. Für körperzentriertes Gitter $a = 15{,}50$.

dieser Kurven, sondern auch in der Größenordnung der Magnetostriktion gefunden.

Auf Grund dieser Übereinstimmung kann geschlossen werden, daß zwischen den Eisenatomen in dem Kristallgitter keine Abstoßungs- und Anziehungskräfte wirken, welche durch das äußere magnetische Feld beeinflußt werden können und welche dabei von höherer Ordnung sind als die magnetischen Dipolkräfte.

Wenn man z. B. annimmt, daß das Eisenatom ein elektrisches Dipolmoment von der Größenordnung 10^{-18} hat und daß seine Richtung durch das äußere Magnetfeld beeinflußbar ist*, so erhält man eine 2000mal größere Striktion, als beobachtet wurde. Dasselbe gilt auch für jede Wirkung anderer Natur, die dieser elektrischen Dipolkopplung äquivalent ist.

Zur Erklärung der weiteren Tatsache, daß der Magnetisierungsvektor im allgemeinen nicht mit der Feldrichtung zusammenfällt, ist die Einführung von Quadrupolgliedern notwendig.

Als zweite Annäherung können diese Glieder bei der Berechnung der Energie zweier fast beliebiger geschlossener Systeme von elektrischen Strömen aufeinander bei Entfernungen erhalten werden, die von derselben Größenordnung sind, wie die linearen Dimensionen dieser Systeme.

Die Berechnung der Zusatzenergie für das reguläre körperzentrierte Gitter wurde von Mahayani** gegeben.

Wir können diese Energie folgenderweise darstellen:

$$T = \text{const} + 2K(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2). \tag{2}$$

Außerdem leitet Mahayani die Beziehung

$$H(J_n)_{\max} = K \tag{3}$$

ab; hier ist J_n die Normalkomponente der Magnetisierungsintensität.

Die Bedingung (3) [d. h. $H(J_n)_{\max} = \text{const}$] ist in guter Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen für J_n von Webster*** für jeden einzelnen Kristall.

Man kann daraus die Größe des Parameters K bestimmen. Als Mittelwert (aus fünf Messungen) für den ersten Kristall wurde der Wert $K' = 2{,}33 \cdot 10^5$, für einen anderen $K'' = 1{,}49 \cdot 10^5$ gefunden, also im Mittel

$$K = (1{,}91 \pm 0{,}42) \cdot 10^5 \text{ Erg}. \tag{4}$$

---

* Siehe P. Weiss et G. Foëx, Le Magnétisme, S. 167. Paris 1926.

** G. S. Mahayani, Phil. Trans. (A) **228**, 63, 1929.

*** Anmerkung** auf S. 584.

Man kann zeigen, daß die Formel (2) aus den allgemeinen Formeln für die Energiedichte der Quadrupolgitter * erhalten werden kann.

Setzt man nämlich $s_1 = s_2 = s$, so ergibt sich, daß in dem betrachteten Falle diejenigen Koeffizienten (wir bezeichnen sie durch K_{ijhk}) bei den Produkten

$$s_i s_j s_h s_k$$

verschwinden, in denen irgendwelcher Index in einer ungeraden Anzahl vorkommt, z. B. K_{1223}. Die Koeffizienten K_{iijj} sind einander gleich, ebenso auch die Koeffizienten K_{iiii} ($i = 1, 2, 3$). Außerdem ist

$$K_{11} = K_{22} = K_{33} \quad \text{und} \quad K_{12} = K_{23} = K_{31} = 0.$$

Nach einer einfachen Umformung erhält man dann die Formel (2).

Die Größe $\mu a'$, wo a' ein Parameter ist, welcher die linearen Dimensionen des Stromsystems charakterisiert, kann dabei als Quadrupolmoment betrachtet werden.

Es ist im allgemeinen nicht ausgeschlossen, daß diese quadrupolartigen Wirkungen von irgendwelcher, nicht rein magnetischer Natur sind; sie sind dabei kleiner als die früher betrachteten Dipolwirkungen, spielen aber in dem Ferromagnetismus eine wichtige Rolle.

§ 2. Die umfangreichen Messungen verschiedener Forscher ** zeigen, daß man bei der Magnetisierung des Eiseneinkristalls in verschiedenen

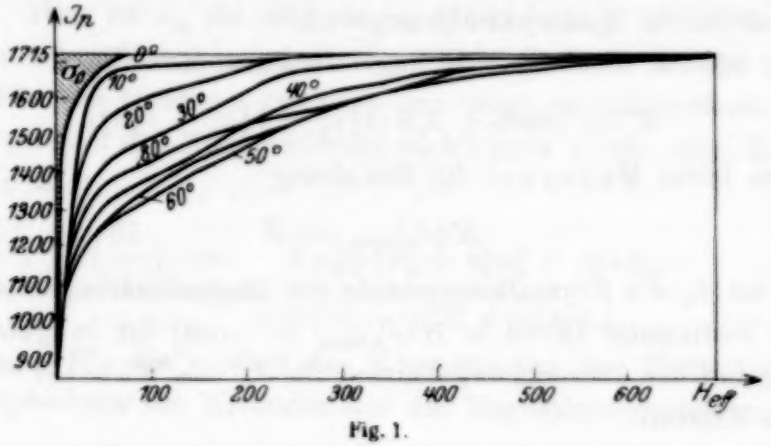


Fig. 1.

Richtungen gegen die Hauptachsen des Kristalls keine aufeinander fallende Kurven erhält. In der Fig. 1 sind die nach den Messungen von Honda und Mashiyama konstruierten Magnetisierungskurven wieder-

* H. Kornfeld, ZS. f. Phys. **22**, 27, 1924, Formel (22a) und (24a).

** E. Dussler und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **44**, 279, 1927; K. Honda und S. Kaya, Scienc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1) **15**, 721, Nov. 1926; W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. **107**, 496, 1925; **109**, 570, 1925.

gegeben. Sie beziehen sich auf den Fall, daß das Magnetfeld in der [110]-Ebene liegt.

Wir wollen auf eine dieser Magnetisierungskurven die allgemeine Beziehung

$$\frac{dT'}{dt} + Q_m = \frac{1}{4\pi}\int dv\left(\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}\right) \tag{5}$$

anwenden, wo T' die innere magnetische Energie, Q_m die infolge der Hysteresis entwickelte Wärme und $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi J$.

Die Messungen zeigen, daß in Eiseneinkristallen keine Hysteresisverluste stattfinden*. Wir haben also für die Volumeneinheit bei der Magnetisierung in der Richtung A:

$$T_A - T_0 = \frac{H_m^2}{8\pi} + \int_0^{J_m} H\,dJ_p, \tag{6}$$

wo J_p die dem äußeren Felde parallele Komponente der Magnetisierungsintensität ist.

Eine ganz analoge Formel erhält man für die Magnetisierung in irgend einer anderen Richtung B:

$$T_B - T_0 = \frac{H_m'^2}{8\pi} + \int_0^{J_m'} H'\,dJ_p. \tag{7}$$

$\int_0^{J_m} H\,dJ_p$ ist die Fläche zwischen der Magnetisierungskurve der J_p-Achse und der der H-Achse parallelen, durch den Punkt J_m gehenden Geraden. Wir bezeichnen sie durch σ.

Wir können dann $H_m = H_m'$ setzen, und da die Sättigungswerte für verschiedene Magnetisierungsrichtungen zusammenfallen, so ergibt sich aus (6) und (7)

$$T_B - T_A = \sigma_B - \sigma_A. \tag{8}$$

Wir erhalten also folgenden Satz:

Die Änderung der inneren Energiedichte des Kristalls bei einer Änderung der Magnetisierungsrichtung ist der Fläche zwischen den entsprechenden Magnetisierungskurven auf dem (HJ_p)-Diagramm gleich und der Differenz

$$s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2)_B - (s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2)_A \tag{9}$$

proportional.

---

* Anmerkung ** auf S. 584.

Aus (8) und (2) erhält man nämlich

$$\sigma_B - \sigma_A = 2K[(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2)_B - (s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2)_A]. \quad \text{(I)}$$

Diese Fläche kann positiv oder negativ sein.

a) Das äußere Magnetfeld liegt in der [100]-Ebene.

Wir haben in diesem Falle *

$$\sum_B s_i^2 s_j^2 - \sum_A s_i^2 s_j^2 = \tfrac{1}{8}(1 - \cos 4\varphi), \quad (10)$$

wo φ der Winkel zwischen den Magnetisierungsrichtungen A und B ist; dabei wird angenommen, daß A mit einer der Hauptachsen zusammenfällt. Nach (I) und (10) erhalten wir

$$\sigma_\varphi - \sigma_0 = \frac{K}{4}(1 - \cos 4\varphi). \quad \text{(a)}$$

Die nach dieser Formel berechnete Kurve ist in Fig. 2 dargestellt. Die Kreise bedeuten die nach Angaben von Honda und Kaya gemessenen Flächen **.

b) Das äußere Magnetfeld liegt in der [110]-Ebene.

In diesem Falle ist *

$$\sum_B s_i^2 s_j^2 - \sum_A s_i^2 s_j^2 = \tfrac{1}{8}[\tfrac{7}{4} - \cos 2\varphi - \tfrac{3}{4}\cos 4\varphi]. \quad (11)$$

Aus (I) und (11) erhalten wir:

$$\sigma_\varphi - \sigma_0 = \frac{K}{4}[\tfrac{7}{4} - \cos 2\varphi - \tfrac{3}{4}\cos 4\varphi]. \quad \text{(b)}$$

Die nach dieser Formel berechnete Kurve ist in Fig. 3 wiedergegeben. Die Kreise bedeuten die nach Angaben von Honda und Kaya gemessenen Flächen.

c) Das äußere Magnetfeld liegt in der [111]-Ebene.

Wir haben in diesem Falle

$$\sum s_i^2 s_j^2 = \text{const},$$

also

$$\sigma_B - \sigma_A = 0. \quad \text{(c)}$$

Dies Resultat ist ebenfalls in Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen. Man erhält nämlich bei der Magnetisierung parallel der

* I., l. c., Anm. * auf S. 582.

** Diese Flächen wurden von mir durch Wägung ausgemessen.

Geraden, welche das Zentrum einer Würfelfläche mit der Ecke der gegenüberliegenden Fläche verbindet, den Wert:

$$\sigma_a = 1{,}55 \cdot 10^5 \text{ Erg},$$

und parallel zu der (110)-Richtung den Wert:

$$\sigma_b = 1{,}53 \cdot 10^5 \text{ Erg}.$$

§ 3. Zwischen der Größe der Magnetostriktion und dem Gang der Magnetisierungskurven kann ein bemerkenswerter Parallelismus festgestellt werden. Kombiniert man nämlich die Formeln (1) und (I) miteinander,

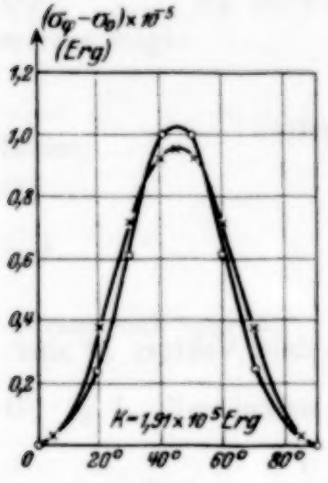


Fig. 2.

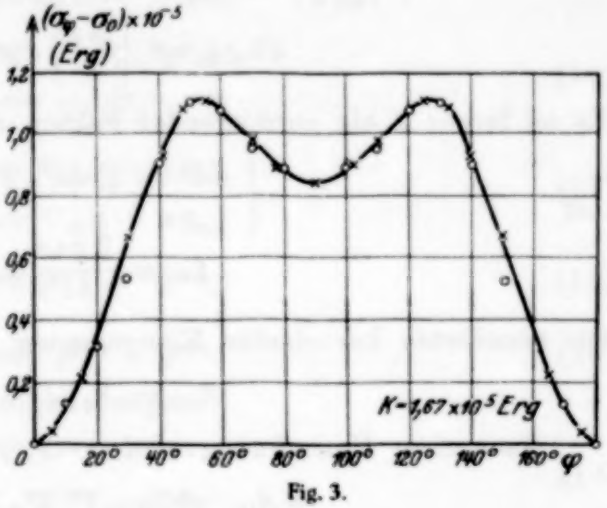


Fig. 3.

so sieht man, daß die Differenz zwischen den relativen Längenänderungen des Kristalls parallel den Magnetisierungsrichtungen der Fläche zwischen den entsprechenden Magnetisierungskurven proportional ist.

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_B - \left(\frac{\delta l}{l}\right)_A = -\frac{\varkappa}{K}(\sigma_B - \sigma_A). \qquad \text{(II)}$$

Stellt man die Striktionskurven von Honda und Mashiyama mit den entsprechenden Kurven auf Fig. 2 und 3 zusammen, so erkennt man deutlich ihre vollkommene Ähnlichkeit.

Moskau, Magnetisches Laboratorium, Februar 1929.

Zur neuen Quantentheorie.

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 1. März 1929.)

Es wird die kürzlich von J. M. Whittaker* entworfene neue Form der Quantentheorie klar formuliert.

§ 1. Es seien $h_{m(r)}$ die Einheitsvektoren in der Riemannschen Raum-Zeit. Bekanntlich gelten die Beziehungen

$$h_{m(r)}\, h_{n(r)} = g_{mn}, \tag{1}$$

$$d h_{m(r)} = \left\{ \begin{matrix} m\,s \\ k \end{matrix} \right\} d x^s \,.\, h_{k(r)}.$$

Es sei ferner Y ein normierender Faktor, wobei gelte:

$$d Y = \xi_r d x^r \,.\, Y \tag{2}$$

mit

$$\xi_r = \frac{2\pi i e}{h c}\, \varphi_r.$$

Die normierten kovarianten Komponenten irgend eines Vektors A^k sind:

$$A_{(r)} = h_{k(r)} Y \,.\, A^k. \tag{3}$$

Nach einer Umrechnung wird

$$d A_{(r)} = h_{k(r)} Y \,.\, \nabla_m A^k \,.\, d x^m \tag{4}$$

mit

$$\nabla_m = \delta_m + \xi_m,$$

wobei δ_m die Riemannsche Ableitung nach x^m bedeutet.

Wir setzen

$$F_{mn} = \frac{\partial \xi_n}{\partial x_m} - \frac{\partial \xi_m}{\partial x_n}, \tag{5}$$

und sei R_{mn} der verjüngte Krümmungstensor.

§ 2. Es seien A_{mn}, A_{mnk} irgendwelche antisymmetrischen Tensoren. Für die dualen Tensoren ${}^*A^{kr}$, ${}^*A^r$ gelten bekanntlich die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} A_{mn} &= \pm \sqrt{g}\, {}^*A^{kr}, \qquad A_{mnk} = \pm \sqrt{g}\, {}^*A^r, \\ A^{mn} &= \pm \frac{1}{\sqrt{g}}\, {}^*A_{kr}, \qquad A^{mnk} = \pm \frac{1}{\sqrt{g}}\, {}^*A_r, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

wobei das Vorzeichen „+“ oder „−“ zu setzen ist, je nachdem $(m\,n\,k\,r)$ eine gerade oder ungerade Permutation darstellt.

---

* Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 1928, Nr. 788.

Es gelten ferner bekanntlich die Gleichungen

$$\begin{aligned} \delta_r \xi^r &= 0, \\ \delta_r {}^*F^{mr} &= 0. \end{aligned} \tag{7}$$

Sodann setzen wir:

$$\varkappa = \frac{2\pi i}{h} \mu_0 c, \tag{8}$$

p_m, q_m = Wellenvektoren.

§ 3. Wir bilden:

$$\left.\begin{aligned} \varkappa p &= \nabla_r p^r, \quad & \varkappa p_{mn} &= \nabla_m p_n - \nabla_n p_m, \\ \varkappa q &= \nabla_r q^r, \quad & \varkappa q_{mn} &= \nabla_m q_n - \nabla_n q_m, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

woraus folgt:

$$\begin{aligned} \varkappa {}^*p^{mn} &= \nabla_r {}^*p^{mnr}, \\ \varkappa {}^*q^{mn} &= \nabla_r {}^*q^{mnr}; \end{aligned} \tag{10}$$

ferner:

$$\left.\begin{aligned} a_m &= \nabla_m p + \varkappa p_m, \\ b_m &= \nabla_m q + \varkappa q_m, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

und

$$U^{mn} = p^{mn} + {}^*q^{mn}, \tag{12}$$

woraus sich ergibt:

$${}^*U^{mn} = {}^*p^{mn} + q^{mn}. \tag{13}$$

§ 4. Nun lauten die Feldgleichungen:

$$\begin{aligned} \nabla_r U^{mr} &= a^m, \\ \nabla_r {}^*U^{mr} &= b^m. \end{aligned} \tag{14}$$

Es läßt sich berechnen:

$$\begin{aligned} \varkappa \nabla_r {}^*q^{mr} &= +\tfrac{1}{2} F_{rk} {}^*q^{mrk} = + {}^*F^{mr} q_r, \\ \varkappa \nabla_r {}^*p^{mr} &= +\tfrac{1}{2} F_{rk} {}^*p^{mrk} = + {}^*F^{mr} p_r. \end{aligned} \tag{15}$$

Aus (14) folgen danach die acht Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &g^{kr}\delta_k\delta_r p^m - R^{mr} p_r + 2\xi^r \delta_r p^m \\ &\quad + (\xi_r \xi^r + \varkappa^2) p^m + F^{mr} p_r - {}^*F^{mr} q_r = 0, \\ &g^{kr}\delta_k\delta_r q^m - R^{mr} q_r + 2\xi^r \delta_r q^m \\ &\quad + (\xi_r \xi^r + \varkappa^2) q^m + F^{mr} q_r - {}^*F^{mr} p_r = 0, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

welche die acht Wellengrößen p_m, q_m bestimmen. Wir können sie jedoch durch andere acht Gleichungen ersetzen, in denen die acht Größen U_{mn}, p, q auftreten.

Durch passende Kombinationen der Feldgleichungen erhält man lineare Wellengleichungen, die die Diracschen Wellengleichungen darstellen.

Die Gleichungen (16) bilden eine Erweiterung der Schrödingerschen Theorie.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, 20. Februar 1929.

Zur Begründung einer neuen Feldtheorie von A. Einstein.

(Zweite Mitteilung.)

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 4. März 1929.)

In einer jüngst erschienenen Arbeit* verläßt A. Einstein die Variationsmethode zur Aufstellung der Grundgleichungen, da sie zu keinem eindeutigen Ergebnisse führte. Nun unterwirft Einstein die Metrik seiner Welt natürlichen Einschränkungen, die die richtigen Grundgleichungen darstellen. In der vorliegenden Mitteilung zeige ich, anknüpfend an meine erste Mitteilung***, daß die neue Methode die Naturgesetze gut wiedergibt. Voraus geht eine Auseinandersetzung des Inhalts der Einsteinschen Untersuchungen.**

§ 1. Die Identitäten (28), (29) I lassen sich auch in der Form

$$R_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2}(\nabla_\alpha \Lambda_\beta + \nabla_\beta \Lambda_\alpha) + \tfrac{1}{2}\nabla_\mu (\Lambda^\mu_{\alpha\,.\,\beta} + \Lambda^\mu_{\beta\,.\,\alpha}) + \tfrac{1}{4}\{(\Lambda_{\alpha\mu\varkappa} + \Lambda_{\alpha\varkappa\mu})\cdot(\Lambda_\beta^{\cdot\,\mu\varkappa} + \Lambda_\beta^{\cdot\,\varkappa\mu}) - \Lambda_{\mu\varkappa\alpha}\Lambda^{\mu\varkappa}_{\cdot\,\cdot\,\beta}\} - \tfrac{1}{2}(\Lambda^\mu_{\alpha\,.\,\beta} + \Lambda^\mu_{\beta\,.\,\alpha})\Lambda_\mu \equiv 0, \tag{1}$$

$$\nabla_\alpha \Lambda_\beta - \nabla_\beta \Lambda_\alpha + \nabla_\mu \Lambda_{\alpha\beta}^{\cdot\,\cdot\,\mu} - \Lambda_{\alpha\beta}^{\cdot\,\cdot\,\mu}\Lambda_\mu \equiv 0 \tag{2}$$

schreiben. Nun wollen wir diesen Identitäten eine nutzbare Form geben. Dazu setzen wir

$$V_{\alpha\beta}^{\cdot\,\cdot\,\gamma} = \Lambda_{\alpha\beta}^{\cdot\,\cdot\,\gamma} - \Lambda_\alpha \varepsilon_\beta^{\cdot\,\gamma} + \Lambda_\beta \varepsilon_\alpha^{\cdot\,\gamma}, \tag{3}$$

woraus

$$V_{\alpha\varkappa}^{\cdot\,\cdot\,\varkappa} = -2\Lambda_\alpha \tag{4}$$

folgt. Ferner ist

$$D_\mu A_{\cdots}^{\cdots\,\mu} = (\nabla_\mu - \Lambda_\mu) A_{\cdots}^{\cdots\,\mu}, \tag{5}$$

wo $A_{\cdots}^{\cdots\,\mu}$ irgend einen Tensor darstellt, und

$$W_{\alpha\beta}^{\cdot\,\cdot\,\gamma} = \Lambda_\alpha \varepsilon_\beta^{\cdot\,\gamma} - \Lambda_\beta \varepsilon_\alpha^{\cdot\,\gamma}, \tag{6}$$

woraus nach (3)

$$\Lambda_{\alpha\beta}^{\cdot\,\cdot\,\gamma} = V_{\alpha\beta}^{\cdot\,\cdot\,\gamma} + W_{\alpha\beta}^{\cdot\,\cdot\,\gamma} \tag{7}$$

folgt. Bei dieser Bezeichnungsweise wird aus (1) und (2):

$$R_{\alpha\beta} + \tfrac{1}{2}\{D_\mu V^\mu_{\alpha\,.\,\beta} + V_\alpha^{\cdot\,\mu\varkappa}\Lambda_{\mu\varkappa\beta} + D_\mu V^\mu_{\beta\,.\,\alpha} + V_\beta^{\cdot\,\mu\varkappa}\Lambda_{\mu\varkappa\alpha}\} - g_{\alpha\beta}\{D_\mu \Lambda^\mu - \tfrac{1}{2} V^{\mu\varkappa\sigma}\Lambda_{\mu\sigma\varkappa}\} + \tfrac{1}{2}\{V_\alpha^{\cdot\,\mu\varkappa}(V_{\beta\mu\varkappa} - V_{\mu\varkappa\beta}) + V_\beta^{\cdot\,\mu\varkappa}(V_{\alpha\mu\varkappa} - V_{\mu\varkappa\alpha})\} - \tfrac{1}{4}\{V_{\mu\varkappa\alpha}V^{\mu\varkappa}_{\cdot\,\cdot\,\beta} - 5\,W_{\mu\varkappa\alpha}W^{\mu\varkappa}_{\cdot\,\cdot\,\beta}\} - \tfrac{1}{2} g_{\alpha\beta}\{V_{\mu\sigma\varkappa}V^{\mu\varkappa\sigma} + \tfrac{2}{3} W_{\mu\sigma\varkappa}W^{\mu\varkappa\sigma}\} \equiv 0, \tag{8}$$

$$D_\mu V_{\alpha\beta}^{\cdot\,\cdot\,\mu} \equiv 0. \tag{9}$$

---

* A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1929, Nr. 1.

** Derselbe, ebenda 1928, Nr. 17/18; R. Weitzenböck, ebenda, Nr. 26.

*** R. Zaycoff, ZS. f. Phys. **53**, 719, 1929; im folgenden mit I bezeichnet.

§ 2. Für irgendwelchen Tensor $A^{\cdots}_{\cdots}$ gilt die Identität

$$(\nabla_\alpha \nabla_\beta - \nabla_\beta \nabla_\alpha) A^{\cdots}_{\cdots} \equiv A^{\cdots\mu}_{\alpha\beta\cdots} \nabla_\mu A^{\cdots}_{\cdots} \tag{10}$$

Aus (26) I, (2) und (10) folgt die Identität

$$(D_\alpha D_\beta - D_\beta D_\alpha) A^{\cdots}_{\cdots} \equiv D_\mu (A^{\cdots\mu}_{\alpha\beta\cdots} A^{\cdots}_{\cdots}). \tag{11}$$

Aus (9) und (11) folgt

$$D_\mu \{D_\varrho V^{\alpha\varrho\mu} + V^{\alpha\varkappa\varrho} A^{\cdots\mu}_{\varkappa\varrho\cdots}\} \equiv 0. \tag{12}$$

Um die Entartung bei der D_μ-Operation zu vermeiden, wollen wir $V^{\cdots\gamma}_{\alpha\beta\cdots}$ durch

$$^*V^{\cdots\gamma}_{\alpha\beta\cdots} = V^{\cdots\gamma}_{\alpha\beta\cdots} + \varepsilon W^{\cdots\gamma}_{\alpha\beta\cdots}, \quad \lim \varepsilon = 0 \tag{13}$$

ersetzen. Wir wählen nun die fraglichen Einschränkungen so aus, daß

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \{D_\varrho {}^*V^{\alpha\varrho\mu} + {}^*V^{\alpha\varkappa\varrho} A^{\cdots\mu}_{\varkappa\varrho\cdots}\} = 0 \tag{14}$$

oder wegen (13):

$$D_\varrho V^{\alpha\varrho\mu} + V^{\alpha\varkappa\varrho} A^{\cdots\mu}_{\varkappa\varrho\cdots} = 0, \tag{15}$$

welche 16 Gleichungen die erste Gruppe der Grundgleichungen darstellen. Aus (4) und (15) folgt

$$D_\mu A^\mu - \tfrac{1}{2} V^{\mu\varkappa\sigma} A_{\mu\sigma\varkappa} = 0. \tag{16}$$

Nun liefert

$$\frac{1}{\varepsilon} D_\mu \{D_\varrho {}^*V^{\alpha\varrho\mu} + {}^*V^{\alpha\varkappa\varrho} A^{\cdots\mu}_{\varkappa\varrho\cdots}\} = 0 \tag{17}$$

zuerst unter Berücksichtigung von (12) und (13):

$$D_\mu \{D_\varrho W^{\alpha\varrho\mu} + W^{\alpha\varkappa\varrho} A^{\cdots\mu}_{\varkappa\varrho\cdots}\} = 0, \tag{18}$$

dann nach (11) und (18):

$$D_\varrho D_\mu W^{\alpha\varrho\mu} = 0. \tag{19}$$

Wir setzen

$$F_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha A_\beta - \nabla_\beta A_\alpha \tag{20}$$

Aus (2) folgt

$$F^{\alpha\beta} \equiv - D_\mu A^{\alpha\beta\mu}; \tag{21}$$

nach (7), (9) und (21):

$$F^{\alpha\beta} \equiv - D_\mu W^{\alpha\beta\mu}. \tag{22}$$

Somit nimmt (19) die Form

$$D_\mu F^{\alpha\mu} = 0 \tag{23}$$

an. Die Gleichungen (23) bilden vier weitere (zweite Gruppe) Grundgleichungen.

§ 3. Aus (8), (15) und (16) folgt

$$R_{\alpha\beta} + \tfrac{1}{2}\{V_{\alpha}^{\mu\varkappa}(V_{\beta\mu\varkappa} - V_{\mu\varkappa\beta}) + V_{\beta}^{\mu\varkappa}(V_{\alpha\mu\varkappa} - V_{\mu\varkappa\alpha})\}$$
$$- \tfrac{1}{4}\{V_{\mu\varkappa\alpha}V^{\mu\varkappa}_{\cdot\cdot\beta} - 5\,W_{\mu\varkappa\alpha}W^{\mu\varkappa}_{\cdot\cdot\beta}\}$$
$$- \tfrac{1}{2}g_{\alpha\beta}\{V_{\mu\sigma\varkappa}V^{\mu\varkappa\sigma} + \tfrac{2}{3}W_{\mu\sigma\varkappa}W^{\mu\varkappa\sigma}\} = 0. \quad (24)$$

Dies sind die Schwereregleichungen. Nun ist auch

$$F_{\alpha\beta} = D_\alpha A_\beta - D_\beta A_\alpha; \quad (25)$$

hieraus und aus (23) folgt

$$D_\varrho D^\varrho A_\alpha = D_\varrho D_\alpha A^\varrho. \quad (26)$$

Nach (7), (9), (11) und (22) ist

$$D_\varrho D_\alpha A^\varrho = D_\alpha D_\varrho A^\varrho + F_{\alpha\varrho}A^\varrho + A_{\varrho\alpha\mu}D^\nu A^\varrho + A_{\varrho\alpha\mu}A^\mu A^\varrho \quad (27)$$

oder bei Berücksichtigung von (15) und (16):

$$D_\varrho D_\alpha A^\varrho = F_{\alpha\varrho}A^\varrho + S_\alpha, \quad (28)$$

wobei

$$S_\alpha = \tfrac{1}{2}D_\alpha(V^{\mu\varkappa\sigma}A_{\mu\sigma\varkappa}) + A_{\varrho\alpha\mu}D_\sigma A^{\varrho\sigma\mu} - \tfrac{1}{2}A_\alpha V^{\mu\varkappa\sigma}A_{\mu\sigma\varkappa}$$
$$+ V^{\varrho\varkappa\sigma}A^{\cdot\cdot\mu}_{\varkappa\sigma}A_{\varrho\alpha\mu} + A_{\varrho\alpha\mu}A^\mu A^\varrho. \quad (29)$$

Es folgt dann aus (26) und (28)

$$D_\varrho D^\varrho A_\alpha - F_{\alpha\varrho}A^\varrho - S_\alpha = 0. \quad (30)$$

Diese Gleichungen weisen eine große Analogie mit den Wellengleichungen der Quantentheorie auf*.

§ 4. Wir betrachten den Fall unendlich schwacher Felder. Es reicht dazu die erste Näherung** aus. Aus der Identität (9) wird

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu}\overline{V}_{\alpha\beta\mu} = 0, \quad (31)$$

welche, da die Beziehung

$$\overline{V}_{\alpha\beta\gamma} = \overline{A}_{\alpha\beta\gamma} - \overline{A}_\alpha\varepsilon_{\beta\gamma} + \overline{A}_\beta\varepsilon_{\alpha\gamma} \quad (32)$$

besteht, mit (40) I übereinstimmt. Die Gleichung (16) lautet

$$\frac{\partial \overline{A}_\mu}{\partial x_\mu} = 0. \quad (33)$$

Die Gleichungen (15) werden

$$\frac{\partial}{\partial x_\varrho}\overline{V}_{\alpha\varrho\mu} = 0 \quad (34)$$

oder bei Berücksichtigung von (33):

$$\frac{\partial}{\partial x_\varrho}\overline{A}_{\alpha\varrho\mu} - \frac{\partial}{\partial x_\mu}\overline{A}_\alpha = 0. \quad (35)$$

---

* Vgl. R. Zaycoff, Zur neuen Quantentheorie, ZS. f. Phys. **54**, 588—589, 1929.

** Vgl. I.

Die Gleichungen (23) nehmen die Form

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu}\overline{F}_{\alpha\mu} = 0 \tag{36}$$

an und die Gleichungen (24):

$$\overline{R}_{\alpha\beta} = 0. \tag{37}$$

Schließlich wird die Gleichung (30)

$$\frac{\partial^2 \overline{A}_\alpha}{\partial x_\varrho^2} = 0. \tag{38}$$

Man kann bei Benutzung der Formeln (34), (35), (36), (37), (38) in I und der Gleichungen für die erste Näherung (33), (35), (37), (38) auch die zweite Näherung der Gleichungen (15), (16), (24), (30) berechnen.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, 25. Februar 1929

Bemerkung über die Justierung und den Gebrauch des Braceschen Halbschattenkompensators.

Von **G. Szivessy** in Münster i. W.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. März 1929.)

Es wird das vom Verfasser früher gegebene Kriterium für die richtige Justierung des Braceschen Halbschattenkompensators vereinfacht; außerdem wird die früher gemachte Angabe über die Berechnung des Schlußergebnisses aus den Einzelbeobachtungen berichtigt.

Der zur Messung sehr kleiner Phasendifferenzen dienende Bracesche Halbschattenkompensator besteht bekanntlich aus folgender Anordnung: Zwischen zwei gekreuzten Nicols (Polarisator und Analysator) befindet sich die an einem drehbaren Teilkreise befestigte Kompensatorplatte, bestehend aus einer dünnen Glimmerplatte mit der kleinen Phasendifferenz φ. Zwischen Kompensatorplatte und Analysator ist weiter eine nur das halbe Gesichtsfeld bedeckende zweite dünne Glimmerplatte, die Halbschattenplatte, angebracht; diese besitzt gegen die Schwingungsrichtung des Analysators das feste Azimut ψ und die Phasendifferenz τ, welche der Bedingung

$$\tau \sin 2\psi < 2\varphi$$

genügen müssen. Beleuchtet wird mit parallelem, monochromatischem Lichte.

Wir denken uns nun ein rechtwinkliges Rechtssystem x, y, z so gelegt, daß die positive z-Achse parallel zur Richtung der auffallenden Strahlung, die positive x-Achse parallel zur Schwingungsrichtung des Analysators und die positive y-Achse parallel zur Schwingungsrichtung des Polarisators liegt. Befindet sich die Kompensatorplatte in einer Auslöschungsstellung und dreht man, ausgehend von dieser Stellung, den Kompensatorteilkreis in positivem Sinne um die positive z-Achse, so erhält man während einer vollen Umdrehung der Reihe nach vier Halbschattenstellungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Intensität des Gesichtsfeldes zu beiden Seiten der Trennungslinie der Halbschattenplatte gleich gering wird. Das Azimut derjenigen Hauptschwingungsrichtung der Kompensatorplatte, welche in der Ausgangsstellung parallel zur x-Achse lag, beträgt in diesen Halbschattenstellungen der Reihe nach (vgl. Abb. 1)

$$\alpha, \quad \frac{\pi}{2} - \alpha, \quad \pi + \alpha, \quad \frac{3\pi}{2} - \alpha. \tag{1}$$

Die Grundlage der Meßmethode des Braceschen Kompensators bildet bekanntlich die Bestimmung dieses Azimuts α. In meinen früheren Darstellungen des Instruments* habe ich hierfür, sowie für die Justierung, gewisse Angaben gemacht, die auch in die neueste Auflage von Kohlrauschs Lehrbuch der praktischen Physik** aufgenommen wurden; zu diesen Angaben möchte ich nun die folgenden ergänzenden Bemerkungen hinzufügen, die ich einer freundlichen Mitteilung des Herrn O. Schönrock verdanke.

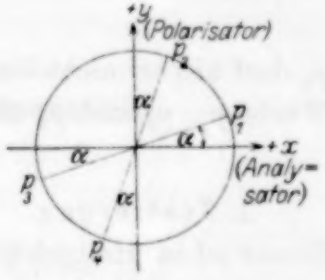


Fig. 1.

1. Messung des Azimuts α. Wir bezeichnen die Ablesungen am Kompensatorteilkreis, welche den Azimuten (1) in der angegebenen Reihenfolge entsprechen, mit

$$p_1,\ p_2,\ p_3,\ p_4; \tag{2}$$

dann ist offenbar (vgl. Fig. 1)***

$$2\alpha = \frac{\pi}{2} - (p_2 - p_1) = (p_3 - p_2) - \frac{\pi}{2} = \frac{\pi}{2} - (p_4 - p_3) = (p_1 - p_4) + \frac{3\pi}{2}. \tag{3}$$

In meinen erwähnten Darstellungen findet sich nun die Bemerkung, daß 2α gemäß (3) bei einer vollen Umdrehung des Kompensatorteilkreises viermal bestimmt wird; dementsprechend hätte man aus den Teilkreisablesungen (2) die Werte

$$\gamma_1 = \frac{\pi}{2} - (p_2 - p_1), \quad \gamma_2 = (p_3 - p_2) - \frac{\pi}{2}, \quad \gamma_3 = \frac{\pi}{2} - (p_4 - p_3),$$

$$\gamma_4 = (p_1 - p_4) + \frac{3\pi}{2}$$

zu berechnen und dann

$$2\alpha = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4}{4}$$

zu setzen.

Dieses Verfahren ist jedoch, wie Herr Schönrock bemerkt, nicht ganz einwandfrei. 2α wird nämlich bei einer vollen Umdrehung des

---

* G. Szivessy, ZS. f. Phys. **6**, 311, 1921; ZS. f. Istrkde. **47**, 148, 1927; Handbuch der Physik, herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel, Bd. XIX, Kap. 28, Seite 945. Berlin, 1928.

** F. Kohlrausch, Lehrb. der prakt. Phys., 15. Aufl., S. 408. Leipzig, 1927.

*** Handbuch der Physik, herausgeg. von H. Geiger und K. Scheel, Bd. XIX, Seite 947. Berlin, 1928.

Kompensatorteilkreises nur dreimal unabhängig voneinander bestimmt, und sein Wert ist daher

$$2\alpha = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3}{3};$$

γ_4 darf hierbei nicht hinzugenommen werden, weil es durch die drei anderen Werte γ_1, γ_2 und γ_3 eindeutig bestimmt ist gemäß der Beziehung

$$\gamma_4 = \gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3.$$

2. Justierung. Als Kriterium für die richtige Justierung des Braceschen Halbschattenkompensators habe ich angegeben, daß innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler für die vier Teilkreisablesungen p_1, p_2, p_3 und p_4 die Bedingungen

$$p_2 - p_1 = \pi - (p_3 - p_2) = p_4 - p_3 = -\pi - (p_1 - p_4)$$

erfüllt sein müssen, die unmittelbar aus (3) folgen. Herr Schönrock macht mich nun darauf aufmerksam, daß es genügt, wenn innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler die einfacheren Bedingungen

$$p_3 - p_1 = p_4 - p_2 = \pi$$

erfüllt sind; denn sind letztere streng erfüllt, so werden die drei Werte γ_1, γ_2 und γ_3 einander identisch gleich. Das Kriterium für die richtige Justierung besteht also mit anderen Worten darin, daß je zwei nicht unmittelbar aufeinander folgende Teilkreisablesungen der Halbschattenstellungen innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler um 180° auseinander liegen.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität, März 1929.

Berichtigung

zu der Arbeit von Gustav Kettmann: Beiträge zur Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen *.

In der Tabelle 1 auf S. 201 sind die Maße der Extrapolierfehler falsch angegeben. Die Tabelle muß richtig lauten:

Tabelle 1.

$a_0 - a_0 \cdot \cos_{x\,90^0}$	$\pm x_{90^0}$
1 %	8,1°
1 ‰	2,2
0,1 „	0,6
0,01 „	0,1

* ZS. f. Phys. 53, 198—209 1929.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die Bandensysteme im Molekülspektrum des Wasserstoffs.

Teil II:

Das Triplettsystem.

Von **W. Finkelnburg** und **R. Mecke** in Bonn.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1929.)

Als zweiter Teil der Einordnung des Viellinienspektrums des Wasserstoffs wird die durch Kombinationsbeziehungen völlig gesicherte Einordnung von 825 Linien in 60 Banden mit 179 Zweigen angegeben. Eine eingehende Diskussion aller Ergebnisse zeigt klar, daß die neu eingeordneten Banden das Triplettsystem des Wasserstoffmoleküls bilden. Termdeutung, Kernschwingungszahlen und Trägheitsmomente konnten angegeben werden für die Terme $2\,^3S$, $3\,^3P$, $4\,^3P$ und $3\,^3D$. Alle aufgefundenen Banden haben den $2\,^3S$-Term als Endterm gemeinsam, der gleichzeitig der Anfangsterm der ultravioletten Lymanbanden ist, so daß diese als $1\,^1S - 2\,^3S$-Interkombination erkannt wurden. Das Balmerbandensystem (α, β-, γ-, δ-Banden), von Richardson fälschlich als Triplettsystem bezeichnet, wurde als Singulettsystem festgestellt. Dadurch, daß der größte Teil der intensiven Linien des Spektrums eingeordnet ist, kann als bewiesen gelten, daß, wenn überhaupt neben dem H_2-Molekül auch noch H_2^+ und H_3 an der Emission des Viellinienspektrums beteiligt sein sollten, diese nur eine untergeordnete Rolle spielen können.

1. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit bringt den zweiten Teil der Einordnung und Deutung des Molekülspektrums des Wasserstoffs, die wir auf Grund der neuen Wellenlängenmessungen des einen von uns [W. Finkelnburg (105)*] sowie unter Benutzung der Messungen von Gale, Monk und Lee (31) durchzuführen versuchen. Während wir in der ersten Arbeit 383 Linien der sogenannten Balmerbandensysteme, die allerdings nur die Q-Zweige dieser Banden umfassen, einordnen konnten, behandelt die vorliegende Arbeit eine Reihe neuer, durch gleichen Endzustand ausgezeichneter Systeme, in denen der größte Teil der starken Linien des gesamten Viellinienspektrums enthalten ist. Wir konnten diesen Systemen — es handelt sich um die Triplettsysteme — 725 Linien zuordnen, die durch Kombinationsbeziehungen vollauf gesichert sind.

* Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schlusse der Arbeit, die Nummern 1 bis 98 auf das Literaturverzeichnis der unter Nr. 105 aufgeführten Arbeit von Finkelnburg.

Vor Besprechung der einzelnen Ergebnisse der Bandenanalyse wollen wir die Stellung der neuen Systeme im Elektronenniveauschema des Wasserstoffmoleküls charakterisieren und bringen deshalb zur Orientierung einen Überblick über die gesamten jetzt erzielten Ergebnisse der Serieneinordnung des zweiten Wasserstoffspektrums.

Beim Wasserstoffmolekül mit seinen beiden Elektronen sind in Analogie zum Heliumatom bzw. -molekül zwei verschiedene Bandensysteme zu erwarten, ein Singulettsystem und ein Triplettsystem oder, in der älteren Terminologie gesprochen, ein Parasystem (Singulett) und ein Orthosystem (Triplett). Tatsächlich sind bis heute im Viellinienspektrum zwei derartige, in Struktur und Kombinationsmöglichkeiten durchaus verschiedene Termsysteme beobachtet worden, die, soweit bisher bekannt war, keine Kombinationen miteinander bildeten. Es war aber bisher noch nicht gelungen, auf Grund sicherer Kriterien zu entscheiden, welches von diesen beiden Elektronensystemen nun das Singulettsystem und welches das Triplettsystem ist. Wir besprechen deshalb die Ergebnisse für beide Systeme einzeln.

I. Das Balmerbandenspektrum (Singuletts). Wie die folgende kleine Zusammenstellung der Wellenlängen der ersten Balmerlinien und der Grundlinien der vier Balmerbandensysteme zeigt, lehnen sich die Elektronensprünge dieser Banden eng an die Balmerlinien des

	α	β	γ	δ
H	6563	4861	4340	4102
H_2	6018	4490	4025	3812

Wasserstoffatoms an und wurden wegen dieser Analogie von Birge (8), Richardson (75) u. a. als α-, β-, γ-, δ-Banden bezeichnet. Sie sind übrigens identisch mit den Hauptmaxima α, β, γ, δ der in Sommerfelds „Atombau und Spektrallinien“ veröffentlichten Integralkurve der Intensitätsverteilung im zweiten Wasserstoffspektrum von Glitscher (34), der für ihre Lage fast dieselben Werte angibt. Im α-System sind auch die sogenannten Fulcherbanden enthalten, die lange Zeit die einzigen Anzeichen einer Gesetzmäßigkeit im Viellinienspektrum bildeten. Wir haben in der vorhergehenden Arbeit (106) die Q-Zweige dieser Systeme durch Anwendung von Kombinationsbeziehungen, die den im folgenden wieder verwandten vollkommen analog sind, nach früheren Anfängen weitgehend ergänzt. Inzwischen sind in zwei Arbeiten von Sandemann (123) sowie Richardson und Das (122) auch die zugehörigen P- und R-Zweige (wenigstens für das α- und zum Teil auch für das β-System) gefunden

und durch Interkombinationsbeziehungen gesichert worden, wodurch eine recht genaue Bestimmung der Molekülkonstanten möglich wurde. Wir sind also über den Bau dieser Systeme jetzt ziemlich genau unterrichtet, und sie dürften — abgesehen von Ergänzungen der Zweige — nichts wesentlich Neues mehr bringen.

Der allen diesen Systemen gemeinsame Endzustand ist sicher als ein $2\,S$-Term identifiziert worden, und das Auftreten von P-, Q- und R-Zweigen zeigt an, daß es sich bei den höheren Termen um P-Terme handelt. Außerdem ist von Richardson und Das (122) auch noch die $2\,S - 3\,S$-Kombination festgestellt worden, die nur P- und R-Zweige enthält. Richardson und Das (122), Birge (8) u. a. deuten nun diese Terme auf Grund einer gewissen Analogie zu der Termgröße des Ortholiniespektrums des Heliums als das Triplettsystem des Wasserstoffmoleküls, wobei ihre Ansicht gestützt wird durch die Tatsache, daß bisher keine Kombinationen mit dem aus dem ultravioletten Absorptionsspektrum sicher als ^1S-Term bekannten Grundterm des Wasserstoffmoleküls festgestellt werden konnten (siehe jedoch unten). Wenn diese Gründe wohl auch anzuerkennen sind, so glauben wir doch, schwerwiegendere Argumente gegen diese Gründe anführen zu können. Wir behaupten nämlich und werden es im folgenden beweisen, daß es sich hier um Banden eines Singulettsystems handelt. Zunächst zeigen sämtliche Banden alle typischen Merkmale der Singulett-$^1S - {}^1P$-Kombination, wie sie bei anderen Molekülspektren (z. B. CO, He_2) festgestellt worden sind. Irgendwelche Anzeichen einer Feinstruktur, die auf eine Triplettnatur des Terms schließen ließen, lassen sich nicht feststellen, und nach einer ausdrücklichen Bemerkung von Richardson und Das sind in den Banden nur je ein P-, Q- und R-Zweig gefunden worden; auch besteht kaum eine Hoffnung, noch weitere Zweige zu finden, da mit den vorliegenden Serieneinordnungen in den betreffenden Spektralgebieten fast alle in Betracht kommenden stärkeren Linien bereits eingeordnet sind. Die Banden zeigen ferner die für die Singulettbanden typischen Interkombinationsdefekte, und schließlich stimmt die Anzahl der „ausfallenden" Linien mit der einer $^1S - {}^1P$-Kombination überein. Auf der anderen Seite zeigen die im folgenden zu behandelnden Banden, die mit dem Balmerbandensystem nicht in Zusammenhang stehen und deren bisher nur bekannte Andeutungen deshalb von Richardson als Singulettbanden angesprochen wurden, nach unseren Untersuchungen in ihrer Struktur Eigenschaften, die von denen der Singulettbanden wesentlich abweichen und sich nur durch Triplettcharakter erklären lassen,

worauf wir weiter unten noch zurückkommen werden. Wir sind deshalb der Ansicht, daß, solange bei den α-, β-, γ-, δ-Banden keine gesicherteren Argumente als die obigen, vagen Analogieschlüsse für die Annahme eines Triplettsystems vorliegen, dieses sogenannte Balmerbandenspektrum als ein Singulettsystem anzusehen ist. Wir geben der Vollständigkeit halber die wichtigsten Serienkonstanten dieses Systems, aus den angeführten Arbeiten entnommen, an. Auf Grund einer Rydbergformel legte Richardson den Absolutwert des $2\,^1S$-Terms zu 29340 fest, was wegen der relativen Stellung zu dem anderen Termsystem von Wichtigkeit ist. Bei Annahme einer vorläufigen Ionisierungsfrequenz von 125340 erhält man so die in Tabelle 1 angegebene Anregungsenergie von 96000.

Tabelle 1. Terme des Singulettsystems.

Bezeichnung	Term	ν_0	$a\,n$	$-b\,n^2$	$2\,B$	J_0	r_0
Grundterm	$1\,^1S$	0	4267	113,5	115,5	$0{,}467 \cdot 10^{-40}$	$0{,}75 \cdot 10^{-8}$
—	$2\,^1S$	96000	2590,6	70,47	66,7	0,828	1,00
—	$3\,^1S$	111598,0	1861,5	72,4	47,0	1,118	1,19
Werner	$2\,^1P$	99039	2377	67,0	58,8	0,93	1,06
α	$3\,^1P$	112611,4	2304,4	65,02	59,1	0,935	1,06
β	$4\,^1P$	118263,3	2273,8	65,06	58,6	0,945	1,06
γ	$5\,^1P$	120839,2	2250,7	60,8	—	—	—
δ	$6\,^1P$	122224,3	2226,3	54,0	—	—	—
	∞	125340	—	—	—	—	—

II. Die neuen Bandensysteme (Tripletts). Während beim Balmerbandenspektrum, wie schon erwähnt, bisher noch kein gesicherter Zusammenhang mit dem Grundzustand des Wasserstoffmoleküls, d. h. mit seinem ultravioletten Absorptionsspektrum festgestellt werden konnte, ist derselbe bei dem jetzt zu besprechenden Termsystem absolut gesichert. Durch die Arbeiten von Lyman (117), Werner (124), Dieke und Hopfield (103, 104) sind wir über die ultraviolette Absorption des Wasserstoffs jetzt gut unterrichtet. Das Spektrum besteht aus zwei Bandensystemen, den sogenannten Wernerbanden (auch mit $C - A$-Übergang bezeichnet) und den Lymanbanden ($B - A$). Feinstrukturanalysen von Takeo Hori (109) sowie Kemble und Guillemin (116) zeigen, daß die Wernerbanden aus P-, Q- und R-Zweigen bestehen, und da wir für den Grundzustand des Wasserstoffmoleküls unbedingt einen ^1S-Term annehmen müssen, steht der Deutung dieser Banden als $^1S - {}^1P$-Kombination vorläufig nichts im Wege. Dieser ^1P-Term dürfte unseres Erachtens nun identisch sein mit dem $2\,^1P$-Term des Balmersystems, denn absolute Termgröße, Kernschwingung und Trägheitsmoment passen recht

gut in obige ^1P-Folge hinein, so daß wir die Terme $1\,^1S$ und $2\,^1P$ in Tabelle 1 mit eingefügt haben. Dieser Zusammenhang ist schon früher vermutet und die Annahme eigentlich nur wegen der falschen Deutung der Balmerbanden wieder verlassen worden. Das Auffinden der zweiten Nebenserie $2\,^1P - m\,^1S$ im Balmersystem würde die Identität aber sofort beweisen und damit den bisher noch fehlenden Zusammenhang mit dem ultravioletten System und dem Triplettsystem bringen. In den Lymanbanden findet Hori aber nur je zwei Zweige und nimmt an, daß durch besondere Umstände die P- und Q-Zweige zusammenfallen. Zwangloser dürfte allerdings die von Kemble und Guillemin gebrachte Deutung sein, daß es sich um einfache P- und R-Zweige handelt und wir somit einen $1\,^1S - 2\,S$-Übergang vor uns haben. Die Analyse dieser Banden, die leider durch die geringe Auflösungskraft der Spektralapparate im Ultravioletten etwas beeinträchtigt wird, ist nun insofern von großer Wichtigkeit, als sich auf dem angeregten $2\,S$-Term das ganze im folgenden zu besprechende Termsystem des Viellinienspektrums aufbaut in dem Sinne, daß dieser $2\,S$-Term der Endterm dieser sämtlichen Bandensysteme ist. Daß diese Zuordnung vollkommen eindeutig ist, wird im folgenden noch bewiesen, hier interessiert zunächst nur die Deutung dieses Terms. Am zwanglosesten würde es ja sein, ihn als $2\,S$-Singuletterm zu deuten, aber auch die Möglichkeit eines $2\,^3S$-Terms darf nicht unberücksichtigt bleiben. Interkombinationen zwischen Singulett- und Triplettsystemen sind beim Heliumatom zwar bekanntlich „verboten", doch liegen beim Molekül erfahrungsgemäß andere Verhältnisse vor, kennen wir doch derartige Interkombinationen z. B. bei den Cameronbanden des CO ($^1S - {}^3P$) und den atmosphärischen Absorptionsbanden des Sauerstoffs ($^3S - {}^1S$). Die Anregungsbedingungen, unter denen die Lymanbanden erscheinen, sprechen ebenfalls gut für eine solche $1\,^1S - 2\,^3S$-Kombination.

Die ersten Andeutungen dafür, daß dieser $2\,S$-Term im Viellinienspektrum auftritt, gab Richardson (78) in den von ihm A- und B-System genannten Banden. Zwar zeigte sich bald, daß die Anordnung dieser Banden eine falsche war, doch bildeten einige wenige richtige Schwingungsdifferenzen für uns den Anstoß zu der vorliegenden Untersuchung. Dabei stellte sich überraschenderweise heraus, daß die Zahl der Banden im Viellinienspektrum, die diesen Term als Endterm besitzen, bedeutend größer war, als wir vermutet hatten, besonders größer, als es für ein einfaches Singulettsystem zu erwarten war. So fanden wir in den einzelnen Banden bis zu fünf Zweige, und zwar ließen diese die für Singuletterme charakteristische Struktur vollständig vermissen, sind aber

mit einer Triplettkombination (siehe unten) durchaus vereinbar. Auf der anderen Seite traten die aus der Analyse des ultravioletten Spektrums unter Zugrundelegung eines Singulettsystems angenähert berechenbaren Zweige mit merkbarer Intensität nicht auf; auch sind in der Gegend der Banden bis auf ganz wenige Ausnahmen alle einigermaßen intensiven Linien eingeordnet. Erschwert wird die Deutung der Zweige allerdings dadurch, daß in einigen Zweigen sehr starke Abweichungen von der Parabelform auftreten und sie außerdem noch charakteristische Störungen aufweisen. Trotzdem war es uns möglich, bei diesem System eine vollständige Deutung der Banden als $2\,^3S - 3\,^3P$ und $2\,^3S - 4\,^3P$ zu geben. Außer den den Ausgangspunkt bildenden Systemen der A- und B-Banden fanden wir noch eine ganze Anzahl von Zweigen eines weiteren violetten Systems ($2\,^3S - 3\,^3D$), das mit den anderen Systemen ebenfalls denselben $2\,^3S$-Term als Endzustand gemeinsam hat, sowie eine Reihe von Zweigen eines Systems im Roten, von dem das gleiche gilt.

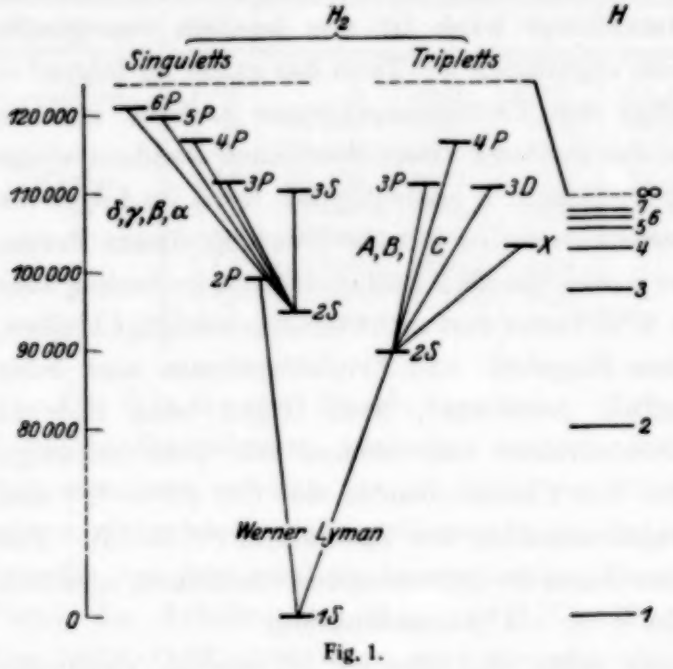


Fig. 1.

In Fig. 1 sei nun das nach unserer jetzigen Kenntnis der Terme aufgestellte Niveauschema des Moleküls angegeben, wobei unter Zugrundelegung einer Ionisierungsenergie von rund 125000 für den Grundzustand die relative Zuordnung der beiden Systeme zueinander noch um mehrere Frequenzeinheiten unsicher ist*.

2. Das A-System.

Wie bereits erwähnt, bildeten den Ausgangspunkt der Arbeit einige von Richardson in einer früheren Arbeit (78) mitgeteilte Banden, die

* Nimmt man den nach Messungen der Ionisierungsspannung etwas wahrscheinlicheren Wert von 128000 (= 15,8 Volt) an, so würde das Balmerbandenspektrum etwas nach oben rücken und der $2\,^1S$-Term mit dem $2\,^1P$-Term nahezu zusammenfallen.

er als A-Banden bezeichnete, eine Bezeichnung, die wir übernehmen wollen. Bei der Prüfung dieser Banden zeigte sich jedoch sehr bald, daß außer einer einzigen, inzwischen in einer neueren Notiz (121) ausführlicher mitgeteilten Schwingungsdifferenzreihe der Aufbau der ganzen Systeme wie die Struktur der einzelnen Banden nicht die richtigen sein konnten. Aus diesem Grunde haben wir unabhängig von vorn angefangen und sind so zu den Ergebnissen gekommen, die in den folgenden Tabellen und den Figuren 2 bis 8 dargestelltsind*. Zu den Darstellungen der verschiedenen Zweige ist noch zu bemerken, daß jede dargestellte Seriengruppe im Spektrum fünf- bis neunmal auftritt, da z. B. die dargestellte 0,0-Gruppe (Fig. 2) im Spektrum analog auch als 0,1-, 0,2-, 0,3-, ...-Gruppe, und entsprechend die 1,0-Gruppe (Fig. 3) auch als 1,1-, 1,2-, 1,3-, ...-Gruppe auftritt.

Wir gingen bei der Untersuchung wieder von den in der Arbeit I abgeleiteten Kombinationsbeziehungen aus, bei denen durch Differenzbildung die Größe der Kernschwingungsfrequenz als Funktion der Rotationsquantenzahl ermittelt wird. Dieses Verfahren ist insofern von Vorteil, als wir dieselben Differenzen auch aus dem ultravioletten Spektrum ermitteln können. Inwieweit diese beiden Zahlenreihen übereinstimmen, soll in einem folgenden Abschnitt noch näher erläutert werden. Die Kombinationsbeziehungen — der Einfachheit halber nur für die Q-Zweige hingeschrieben, für die P- und R-Zweige gelten analoge — sind kurz die folgenden:

$$\left.\begin{aligned} Q_n(m) &= \nu_0 + F'(n', m) - F''(n'', m) \\ Q_{n+1}(m) &= \nu_0 + F'(n', m) - F''(n''+1, m), \\ \hline \Delta Q(m) &= F''(n''+1, m) - F''(n'', m), \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

d. h. bei gleichem Anfangszustand F' je zweier Q-, P-, R-Zweige erhalten wir durch Differenzbildung isoliert die Kernschwingungsdifferenz des Endzustandes F''. Die Anwendung der Kombinationsbeziehungen Gleichung (1) wurde wesentlich erleichtert durch die Tatsache, daß die neuen Bandensysteme im Gegensatz zu den Balmerbandensystemen Reihen-

* Aus einer ganz neuen Arbeit von Prof. Richardson und Dr. Davidson, die ersterer uns liebenswürdigerweise im Manuskript zusandte, ersehen wir, daß seine Ergebnisse in manchen Punkten (z. B. Schwingungsdifferenzen) mit den unseren übereinstimmen, daß er aber auch weiterhin an der Deutung dieses Systems als Singulettsystem festhält. Seine Arbeit enthält zudem nur unsere P_2-, R_2- und Q_1-Zweige des A-Systems, erreicht also (auch in der Länge der einzelnen Zweige) nicht die Vollständigkeit unserer Arbeit. Da Prof. Richardsons Arbeit erst eintraf, als die unserige bereits abgeschlossen war, können wir nur in Fußnoten auf sie eingehen.

Tabelle 2. Kernschwingungsdifferenzen des $2\,^3S$-Terms (Mittelwerte).

m	$n'' = 0-1$	$1-2$	$2-3$	$3-4$	$4-5$	$5=6$	$6-7$	$7-8$
0	1318,37	1281,45	1246,69	1213,03	1179,92	1147,60	1115,41	—
1	1316,40	1279,80	1245,29	1211,73	1178,80	1146,33	1114,31	1082,07
2	1312,56	1276,59	1242,39	1209,03	1176,41	1143,99	1111,97	1081,29
3	1306,93	1271,81	1238,09	1205,12	1172,77	1140,59	1108,63	—
4	1299,68	1265,60	1232,57	1200,14	1168,05	1136,11	1104,25	1071,72
5	1290,91	1258,10	1225,88	1194,13	1163,32	1132,39	1100,65	—
6	1280,94	1249,29	1218,01	1186,74	1155,50	1124,38	—	—
7	1269,91	1239,01	1210,35	1177,75	—	—	—	—
8	1257,99	1227,99	1200,62	1166,84	—	—	—	—
9	1245,31	—	1191,43	1154,73	—	—	—	—
10	1232,25	—	—	1140,94	—	—	—	—
11	1218,66	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 3. Kantenschema des A-Systems [aufgestellt für die $Q_1(2)$-Linien].

n'	$n'' = 0$		1		2		3		4		5		6		7		8
0	21827,99	*1312,51*	20515,48	*1276,63*	19238,85	*1242,39*	17996,46	*1209,08*	16787,38	*1176,47*	15610,91						
	2105,23		*2105,22*		*2105,26*		*2105,28*		*2105,29*		*2105,44*						
1	23933,22	*1312,52*	22620,70	*1276,59*	21344,11	*1242,37*	20101,74	*1209,07*	18892,67	*1176,32*	17716,35	*1144,02*	16572,33				
	1944,75		*1944,63*		*1944,74*		*1944,64*		*1944,80*		*1944,48*		*1944,58*				
2	25877,97	*1312,63*	24565,34	*1276,49*	23288,85	*1242,47*	22046,38	*1208,91*	20837,47	*1176,64*	19660,83	*1143,92*	18516,91	*1112,01*	17404,90	*1081,22*	16323,68
	1766,53		*1766,64*		*1766,53*		*1766,58*		*1766,60*		*1766,71*		(*1767,02*)		*1766,61*		*1766,55*
3	27644,50	*1312,52*	26331,98	*1276,60*	25055,38	*1242,42*	23812,96	*1208,89*	22604,07	*1176,53*	21427,54	(*1143,61*)	20283,93	(*1112,42*)	19171,51	*1081,28*	18090,23

charakter in ihrer Anordnung zeigen (siehe Kantenschema Tabelle 3). Ihre Werte für den allen Banden gemeinsamen Endzustand sind in der Tabelle 2 mitgeteilt, in der die Werte bis auf wenige 0,01 cm^{-1} gesichert sind, da sie Mittelwerte einer großen Zahl von Einzeldifferenzen darstellen. Als Beispiel für die gute Übereinstimmung der Einzelwerte seien wahllos einige für den Wert 1299,68 mitgeteilt: 1299,69, 1299,65, 1299,67, 1299,66, 1299,70, 1299,57, 1299,59, 1299,75, 1299,71, 1299,69.

Bei der Arbeit wurden stets unsere eigenen Messungen (105) verwandt; für den von uns nicht gemessenen Teil des Spektrums oberhalb λ 4861 wurden die Tabellen von Gale, Monk und Lee (31) herangezogen, doch ergab sich hier die Schwierigkeit, daß nur sehr wenige schwache Linien in ihren Tabellen enthalten sind, so daß besonders ein Weiterkommen zu höheren Rotationszuständen oft unmöglich wurde. Die älteren, auf Platten zu kleiner Dispersion ausgeführten Messungen von Merton und Barrat (59), Tanaka (91) und Deodhar (17) wurden als zu ungenau und fast stets „blend"-verdächtig überhaupt nicht mehr benutzt.

Die nach dem bekannten mittleren Fehler der neuen Messungen zu fordernde Genauigkeit der Kombinationsbeziehungen wurde in der Arbeit I berechnet, wobei sich ergab, daß für intensive Linien der mittlere Fehler nicht größer als 0,06 sein soll. Die Durchsicht der lediglich aus Platzmangel nicht mitgeteilten Einzelwerte der Kernschwingungsdifferenzen zeigte, daß die Genauigkeit im allgemeinen eine noch größere ist, so daß die erreichte Genauigkeit den besten Beweis für die Richtigkeit der Einordnung der einzelnen Linien darstellt, deren Stellung in den einzelnen Banden noch durch den Intentitätenwechselsatz, den Temperatureffekt, sowie besonders durch die zwischen den P- und R-Zweigen geltenden Kombinationsbeziehungen gesichert ist. Diese Beziehungen konnten — zunächst für den Endzustand — aufgestellt werden, nachdem ein großer Teil der aus starken Linien bestehenden Zweige eindeutig festgelegt war:

$$\left.\begin{aligned} R(m) &= F'(m+1) - F''(m), \\ P(m) &= F'(m-1) - F''(m), \\ \hline R(m-1) - P(m+1) &= F''(m+1) - F''(m-1) = \Delta_2 F''(m), \\ R(m) - P(m) &= F'(m+1) - F'(m-1) = \Delta_2 F'(m). \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Diese Beziehungen halfen dann weiter, andere mit nur geringer Intensität auftretende und daher ohne diese Hilfe schwer auffindbare Zweige festzustellen und zu ergänzen. Auf diese Weise erhielten wir die in den Abbildungen für die jeweils erste Bande $n'' = 0$ der Bandenzüge $n' = 0$, 1, 2, 3, ... gezeichnete Bandenstruktur, die wir jetzt im einzelnen be-

sprechen wollen. Alle im folgenden zu behandelnden Banden lassen sich durch das Termschema

$$
\left.\begin{array}{lll}
{}^3P_0-{}^3S_0 & \begin{cases} R_0(m)=F_0'(m+2)-F'''(m)=F_0'(j+2)-F_0'''(j+1) & \Delta m=+2, \\ P_0(m)=F_0'(m)\quad\;\; -F'''(m)=F_0'(j)\quad\;\; -F_0'''(j+1) & \Delta m=0, \end{cases} \\
{}^3P_1-{}^3S_0 & Q_1(m)=F_1'(m)\quad\;\; -F'''(m)=F_1'(j+1)-F_0'''(j+1) \quad \Delta m=0, \\
{}^2P_1-{}^3S_0 & \begin{cases} R_2(m)=F_2'(m)\quad\;\; -F'''(m)=F_2'(j+2)-F_0'''(j+1) & \Delta m=0, \\ P_2(m)=F_2'(m-2)-F'''(m)=F_2'(j)\quad\;\; -F_0'''(j+1) & \Delta m=-2 \end{cases}
\end{array}\right\} \quad (3)
$$

darstellen. Auf die Deutung des Elektronenterms und des Totalimpulses j und die Bedeutung der Indizes (als Größe des Elektronenimpulses) wird in Abschnitt 7 noch näher eingegangen; die Bezeichnung $\Delta m = \pm 2$ und $\Delta m = 0$ soll den Charakter des betreffenden Zweiges andeuten. Die Laufzahl m ändert sich bei den beiden äußersten Zweigen R_0 und P_2, die zudem stets die schwächsten sind, scheinbar um zwei Einheiten im Gegensatz zu den drei mittleren Zweigen, die dadurch den Charakter von Q-Zweigen annehmen, wie aus Fig. 2 bis 8 hervorgeht. Fälle dieser Art sind auch bei anderen Bandenspektren bekannt (He_2, NO). Tabelle 3 bringt nun zur Übersicht über das ganze A-System das Kantenschema für dessen Q-Zweige, und zwar für die intensivste Linie der Zweige, die Linie $Q(2)$ aufgestellt. In den Tabellen 4 bis 6 sind alle in das A-System eingeordneten Zweige der Reihe nach angeführt, wobei die Numerierung der einzelnen Linien so festgelegt wurde, daß alle Linien, die nach Ansatz (2) und (3) den gleichen Endzustand besitzen, auch die gleiche Laufzahl m haben. Hinter jeder Linie steht in Klammern die Intensität nach den Schätzungen von Finkelnburg (105), und oberhalb λ 4861 von Gale, Monk und Lee (31), sowie die Klasse, der die Linie angehört. Nach der als Temperatureffekt angesehenen Klasseneinteilung von Finkelnburg bedeutet dabei Klasse I Intensitätssteigerung bei wachsender Temperatur, Klasse III Intensitätsschwächung unter gleichen Umständen. Wir haben demnach Klasse III bei kleinen Rotations- und Schwingungsenergien (kleinen m und n), Klasse I bei großen Werten von n und m zu erwarten, ein Effekt, der auch vorwiegend zutrifft und gute Dienste bei der Einordnung leistete. Das gleiche gilt vom Intensitätenwechselsatz, durch den die Linien $m = 0, 2, 4, \ldots$ stark, die mit $m = 1, 3, 5, \ldots$ nur schwach auftreten. Wie schon erwähnt, treten die beiden äußeren Zweige jeder Bande nur recht schwach auf und konnten daher in manchen Fällen nur in ihren stärksten Gliedern festgestellt werden, während die drei mittleren Zweige stets äußerst intensiv sind. Besonders die Zweige R_2, P_0 und Q_1 des ersten und zweiten Bandenzuges $n' = 0$ und 1 um-

fassen die stärksten Linien des gesamten Viellinienspektrums mit fast durchweg Intensitäten 6 bis 10 in den ersten Seriengliedern. Zeemaneffekte sind nur festgestellt worden bei $R_0(0)$ und durchweg bis zu hohen Seriengliedern bei R_2 und P_2, eine Tatsache, die mit der Deutung des Systems als Singulettsystem in direktem Widerspruch steht, da wir über den Zeemaneffekt derartiger Banden heute gut unterrichtet sind*.

Tabelle 4. A-System: Q-Zweige.

m	0,0 Q_1	0,1 Q_1	0,2 Q_1	0,3 Q_1
1	21 830,56 (5, IIb)	20 514,19 (1)	19 234,62 (1)	17 989,11 (1)
2	21 827,99 (10, IIb)	20 515,48 (8)	19 238,85 (8)	17 996,46 (3)
3	21 837,41 (7, IIb)	20 530,48 (4)	19 258,66 (2)	18 020,72 (2h)
4	21 862,74 (10, Ib)	20 563,05 (3)	19 297,49 (7)	18 064,93 (3)
5	21 905,78 (6, Ib)	20 614,89 (3, I)	19 356,75 (1)	18 130,90 (1c)
6	21 967,12 (7, Ib)	20 686,22 (7, Ib)	19 436,91 (0)	18 218,89 (1)
7	22 047,16 (4, Ia)	20 777,30 (3, I)	—	[18 328,3]
8	22 145,56 (5, Ib)	20 887,55 (5, Ib)	—	18 458,96 (0)
9	22 262,74 (5 bl., IIIa)	21 017,51 (00, —)	—	[18 610,8]
10	22 399,20 (1, I)	21 166,91 (10 bl, IIb)	—	18 783,54 (0)
11	22 555,03 (1, II)	21 336,37 (0d, —)	—	—
12	22 729,89 (1, IIa)	—	—	—

m	0,4 Q_1	0,5 Q_1	1,0 Q_1	1,1 Q_1
1	—	—	23 929,79 (4, IIIb)	22 613,39 (1, II)
2	16 787,38 (0)	15 610,91 (1)	23 933,22 (8, IIIb)	22 620,70 (3, IIIb)
3	—	—	23 944,54 (4, IIIb)	22 637,47 (3, Ib)
4	—	—	23 966,56 (8, IIIb)	22 666,91 (3, Ia)
5	—	—	24 001,76 (4, Ib)	22 710,94 (1, I)
6	—	—	24 051,21 (4, IIb)	22 770,13 (1, I)
7	—	—	24 115,45 (3, Ib)	—
8	—	—	24 194,62 (3, I)	—
9	—	—	24 288,99 (1, I)	—
10	—	—	24 398,65 (2, III)	—
11	—	—	24 523,56 (0, —)	—
12	—	—	24 663,71 (1, I)	—
13	—	—	24 818,94 (0, —)	—

m	1,2 Q_1	1,3 Q_1	1,4 Q_1	1,5 Q_1
1	21 333,56 (4, Ib)	20 088,33 (3)	18 876,62 (3)	17 697,87 (1)
2	21 344,11 (7, III)	20 101,74 (8)	18 892,67 (9)	17 716,35 (5)
3	21 365,70 (5, II)	20 127,64 (6)	18 922,37 (3)	17 749,72 (1)
4	21 401,33 (8, Ib)	20 168,72 (5)	18 968,59 (4)	17 800,63 (2)
5	21 452,78 (4, Ib)	20 226,86 (3)	[19 032,7]	17 869,98 (1)
6	21 520,91 (6, Ia)	20 302,96 (3)	19 116,21 (0)	17 960,64 (1)
7	21 607,22 (1, I)	20 369,79 (0)	[19 219,1]	—
8	[21 708,8]	20 508,15 (0)	19 341,39 (1)	—
9	21 827,99 (10 bl., IIb)	20 636,56 (1)	—	—
10	—	20 782,64 (0)	—	—

* Trotzdem hält Richardson, wie erwähnt, an seiner Deutung des Systems als Singulettsystem fest.

m	1,6 Q_1	2,0 Q_1	2,1 Q_1	2,2 Q_1
1	[16 551,4]	25 871,97 (2, I)	24 555,64 (3, III b)	23 275,58 (00, —)
2	16 572,33 (0)	25 877,97 (6, I b)	24 565,34 (8, III b)	23 288,85 (1, III a)
3	[16 609,2]	25 889,39 (5, I b)	24 582,57 (0, —)	[23 310,8]
4	[16 564,4]	25 908,38 (6, I)	24 608,71 (8, II b)	[23 343,1]
5	[16 737,0]	25 936,21 (3, I b)	24 645,41 (5, I b)	[23 387,3]
6	16 836,04 (1)	25 974,87 (4, I b)	24 693,86 (5, I b)	23 444,59 (0, —)
7	—	26 024,46 (1, II)	24 754,50 (3, I b)	—
8	—	26 085,81 (3, I)	24 827,81 (4, I b)	—
9	—	26 158,88 (1, I)	24 913,48 (1, I)	—
10	—	26 244,32 (0, —)	25 012,10 (0, —)	—

m	2,3 Q_1	2,4 Q_1	2,5 Q_1	2,6 Q_1
1	22 030,45 (1, III a)	20 818,90 (2, II)	19 640,06 (1)	18 493,72 (1)
2	22 046,38 (4, III a)	20 837,47 (6, I a)	19 660,83 (9)	18 516,91 (4)
3	22 072,51 (2, II)	20 867,25 (3, I)	19 694,55 (1)	18 554,05 (10 bl.)
4	22 110,55 (4, —)	20 910,36 (7, I a)	19 742,22 (6)	18 606,12 (2)
5	22 161,80 (3, I)	20 967,62 (3, I)	19 804,30 (5)	18 671,91 (0)
6	22 226,51 (2, I)	21 039,78 (6, I a)	19 884,28 (1)	18 759,90 (1)
7	22 305,63 (2, I)	21 127,88 (00, —)	—	—
8	22 399,20 (1, I)	21 232,28 (2, II)	—	—
9	22 506,71 (0, II)	21 351,98 (00, —)	—	—
10	22 628,41 (00, —)	21 487,47 (0, —)	—	—

m	2,7 Q_1	2,8 Q_1	3,0 Q_1	3,1 Q_1
1	17 379,39 (0)	[16 296,9]	[27 631,5]	26 315,06 (2, III)
2	17 404,90 (2)	16 323,68 (0)	27 644,50 (2, II)	26 331,98 (7, I b)
3	[17 445,5]	[16 369,0]	—	26 346,76 (4, I)
4	17 501,97 (1)	16 430,10 (0)	—	26 368,02 (7, I a)
5	17 570,26 (0 a)	—	—	26 396,69 (3, I)
6	—	—	—	26 433,51 (4, I)
7	—	—	—	26 487,42 (2, I)
8	—	—	—	26 567,11 (2, I b)

m	3,2 Q_1	3,3 Q_1	3,4 Q_1	3,5 Q_1
1	25 035,15 (3, III a)	23 789,79 (1, III a)	[22 578,1]	21 399,47 (1, III)
2	25 055,38 (7, I a)	23 812,96 (2, III b)	22 604,07 (1, III a)	21 427,54 (3, III a)
3	25 074,95 (3, I a)	23 836,80 (0/1, —)	22 631,73 (6, I b)	21 458,83 (1, II)
4	25 102,40 (5, I a)	23 869,87 (1, II b)	22 669,80 (0, —)	21 501,66 (2, I)
5	25 138,56 (3, II b)	23 912,73 (1, —)	—	21 555,56 (00, —)
6	25 183,99 (2, I)	23 966,56 (8 bl., III b)	—	21 623,82 (2, I)
7	25 248,16 (0, II)	24 038,97 (0, —)	—	—

m	3,6 Q_1	3,7 Q_1	3,8 Q_1
1	20 253,11 (1 a)	[19 138,8]	[18 056,3]
2	20 283,93 (9 bl.)	19 171,51 (6)	18 090,23 (2)
3	20 318,18 (1)	19 209,46 (1)	—
4	—	19 261,02 (0)	—

Tabelle 5. A-System: R_0-, P_0-Zweige.

m	0,0 P_0	0,0 R_0	0,1 P_0	0,1 R_0
0		21 931,80 (3, III)		20 613,55 (1, II b)
1	21 786,68 (2, III)	22 040,16 (2, II)	20 470,24 (1)	20 723,63 (00, III)
2	21 815,61 (8, III b)	22 152,64 (6, I a)	20 503,04 (6)	20 840,09 (4, II)
3	21 847,62 (6, III b)	22 274,90 (1, I)	20 540,69 (3)	[20 968,0]
4	21 884,68 (10, II b)	22 410,39 (8, III b)	20 585,02 (6, III a)	21 110,74 (00, II)
5	21 936,12 (3, III)	22 553,79 (0, —)	20 645,26 (4, I b)	—
6	22 002,36 (6, I b)	22 703,84 (0, —)	20 721,49 (4, II b)	—
7	22 080,95 (1, I)	—	20 811,28 (00, —)	—
8	22 172,89 (1, I)	—	20 914,94 (00, —)	—
9	22 277,63 (1, I)	—	21 032,65 (00, —)	—

m	0,2 P_0	0,2 R_0	0,3 P_0	0,3 R_0
0		19 332,35 (1)		18 085,38 (1)
1	[19 190,4]	—	[17 945,1]	[18 198,6]
2	19 226,51 (4)	—	17 984,12 (2)	18 321,06 (0)
3	19 268,84 (2)	—	18 030,83 (0)	—
4	19 319,42 (6)	—	18 086,52 (3)	—
5	19 388,51 (1 h)	—	[18 162,7]	—
6	19 472,12 (1)	—	18 254,15 (0)	—
7	—	—	18 362,57 (0)	—
8	—	—	18 486,37 (1)	—

m	0,4 P_0
0	
1	[16 733,4]
2	16 774,97 (4)
3	16 825,98 (1)

m	1,0 P_0	1,0 R_0	1,1 P_0	1,1 R_0
0		24 020,48 (3, III)		22 702,17 (1, II)
1	23 862,73 (2, II b)	24 111,46 (1, III)	22 546,36 (0,1, —)	—
2	23 904,33 (4, III a)	24 182,87 (3, II b)	22 591,78 (2, II)	—
3	23 919,05 (3, III b)	—	22 612,04 (2, III)	—
4	23 916,11 (4, III b)	—	22 616,54 (3, III b)	—
5	24 012,09 (3, I)	—	22 721,40 (0, II)	—
6	24 010,89 (4, I)	—	22 729,89 (1, II a)	—

m	1,2 P_0	1,2 R_0	1,3 P_0	1,3 R_0
0		21 420,69 (2, III)		20 174,02 (1)
1	21 266,49 (0, —)	21 515,18 (1, II)	[20 021,2]	[20 269,9]
2	21 315,19 (5, III b)	21 593,63 (1, III)	20 072,80 (6)	20 351,33 (1)
3	21 340,35 (3, III b)	—	[20 102,2]	—
4	21 350,88 (5, III)	—	20 118,28 (5)	—
5	21 463,07 (2, II)	—	20 237,22 (1)	—
6	21 490,74 (0, II)	—	—	—

m	1,4 P_0	1,5 P_0	1,6 P_0
0			
1			
2	18 863,74 (2)	17 687,41 (3)	—
3	18 897,03 (0)	17 724,28 (2)	—
4	18 918,02 (9 bl.)	17 750,16 (2 a)	16 614,02
5	—	—	—

m	2,0 P_0	2,0 R_0	2,1 P_0	2,1 R_0
0		25 900,26 (3, III a)		24 582,03 (9, II b)
1		—		[24 692,8]
2	25 784,08 (1, —)	—	24 471,46 (3, II b)	24 792,40 (00, —)
3	25 816,78 (3, III b)	—	24 509,83 (7, II b)	—
4	25 838,13 (4, I b)	—	24 538,38 (6, I b)	—

m	2,2 P_0	2,2 R_0	2,3 P_0	2,3 R_0
0		23 300,62 (0, II)		22 054,01 (5, III)
1		—		[22 167,7]
2	23 194,79 (00, —)	—	21 952,60 (0, III)	22 273,84 (1, I)
3	23 238,18 (00, —)	—	22 000,24 (2, I)	—
4	23 272,75 (0, III)	—	22 040,16 (2, II)	—

m	2,4 P_0	2,4 R_0	2,5 P_0	2,5 R_0
0		20 840,58 (2, III a)		19 660,83 (9)
1		—		—
2	20 743,42 (0, III)	—	—	—
3	20 794,93 (0, II)	—	—	—
4	20 840,09 (4 bl., II)	—	19 672,11 (2)	—

m	2,6 P_0	2,6 R_0	2,7 P_0	2,7 R_0
0		18 513,13 (0)		17 397,61 (1)
1		—		—
2	—	—	—	—
3	—	—	—	—
4	18 535,58 (0 a h)	—	17 431,57 (6)	—

m	2,8 P_0
0	
1	
2	—
3	—
4	19 360,00 (00)

Tabelle 6.

A-System: R_2-, P_2-Zweige.

m	0,0 P_2	0,0 R_2	0,1 P_2	0,1 R_2
0		21 601,64 (8, III b)		20 283,29 (8)
1		21 585,42 (4, III a)		20 269,03 (7)
2	21 485,52 (6, II a)	21 573,46 (10, II a)	20 172,92 (6)	20 260,90 (10)
3	21 393,12 (2, III a)	21 570,84 (8, I b)	20 086,15 (1)	20 263,88 (4)
4	21 306,75 (3, III)	21 583,63 (10, II a)	20 007,03 (3)	20 283,93 (9)
5	21 232,28 (2, II)	21 614,12 (7, I a)	[19 941,5]	20 323,15 (5)
6	21 176,06 (3, I b)	21 646,93 (8, I b)	19 895,10 (1)	20 365,97 (5)

m	0,2 P_2	0,2 R_2	0,3 P_2	0,3 R_2
0		19 001,86 (7)		17 755,11 (4)
1		18 989,26 (3)		17 743,95 (3 a)
2	18 896,35 (0)	18 984,32 (10)	17 654,00 (3)	17 741,92 (8)
3	18 814,43 (1)	18 992,05 (2)	17 576,22 (1)	17 753,95 (2)
4	18 741,52 (6 bl.)	19 018,39 (7)	17 508,99 (5)	17 785,83 (5)
5	—	19 065,14 (2)	17 457,57 (00)	17 839,31 (1)
6	—	19 116,71 (0)	—	17 898,62 (1)

m	0,4 R_2
0	[16 576,0]
1	[16 532,3]
2	16 532,87 (0 a)
3	16 548,90 (3)

m	1,0 R_2	1,0 P_2	1,1 R_2	1,1 P_2
0	23 827,40 (5, III b)		22 509,05 (2, II b)	
1	23 804,03 (3, III)		22 487,68 (0, III)	
2	23 773,97 (6, III a)	23 711,33 (0, –)	22 461,51 (2, III b)	[22 398,8]
3	23 745,57 (3, III a)	[23 611,7]	22 438,69 (1, III)	22 304,85 (1, III)
4	23 732,20 (6, III b)	23 497,25 (00, –)	22 432,61 (1, III)	[22 197,7]
5	23 734,79 (3, I)	23 407,33 (00, –)	[22 444,0]	22 115,61 (1, I)
6	23 750,98 (4, II b)	—	22 470,18 (0, II)	—
7	23 789,06 (0/1, –)	—	22 519,12 (1, II)	—
8	23 862,73 (2, II b)	—	22 604,61 (3, I b)	—

m	1,2 R_2	1,2 P_2	1,3 R_2	1,3 P_2
0	21 227,59 (4, III a)		19 980,86 (9)	
1	21 207,83 (3, III a)		19 962,54 (8)	
2	21 184,84 (7, III a)	21 122,25 (1, III)	19 942,45 (10)	19 879,73 (2)
3	21 166,91 (10 bl., II b)	[21 033,0]	19 928,69 (6)	19 794,83 (0)
4	21 166,91 (10 bl., II b)	20 932,19 (0, –)	19 934,35 (8)	19 709,41 (2)
5	21 185,76 (4, I b)	[20 858,2]	19 960,33 (1)	19 632,10 (1)
6	21 220,70 (6, I b)	—	20 002,69 (5)	19 576,33 (1)
7	21 280,35 (00, –)	—	20 070,07 (0)	—
8	21 376,62 (1, I)	—	20 176,00 (1)	—

m	1,4	R_2	1,5	R_2	1,6	R_2
0	18 767,87	(4)	17 588,00	(5)	16 440,72	(10 bl.)
1	18 750,84	(2)	17 572,31	(10 bl.)	16 425,72	(0)
2	18 733,29	(5)	17 557,05	(5)	16 413,37	(7)
3	18 723,53	(2)	17 550,78	(3)	16 410,14	(0)
4	18 734,30	(1)	17 566,27	(3)	16 430,10	(0)
5	18 766,10	(0)	[17 602,8]		—	
6	18 815,94	(1)	17 660,45	(1)	—	

m	2,0	R_2	2,1	R_2	2,2	R_2	2,3	R_2
0	25 828,26	(2, II b)	24 509,83	(7, II b)	23 228,36	(0, III a)	21 981,81	(2, III)
1	25 805,09	(2, II b)	24 488,61	(4, III b)	23 208,85	(0, –)	21 963,59	(3, II b)
2	25 769,06	(4, –)	24 456,46	(6, III b)	23 179,90	(0, III a)	21 937,53	(2, III a)
3	25 716,77	(1, II)	24 409,99	(2, III b)	23 138,13	(00, –)	21 899,94	(1, I)
4	25 646,16	(2, I b)	24 346,38	(3, II b)	23 080,85	(00, –)	21 848,24	(1, III)

m	2,4	R_2	2,5	R_2	2,6	R_2	2,7	R_2
0	20 768,69	(3, III a)	19 588,70	(4)	18 441,19	(1)	17 325,77	(1)
1	20 751,83	(1, III a)	19 573,06	(3)	18 426,78	(0 a)	17 312,48	(3)
2	20 728,41	(3, III a)	19 552,08	(7)	18 408,15	(3)	17 296,19	(2 h)
3	20 694,95	(1, I)	19 522,09	(1)	18 381,39	(3)	—	
4	20 648,11	(1, II)	19 480,07	(2)	18 344,04	(1 b)	17 239,70	(2)

m	2,8	R_2
0	[16 243,0]	
1	16 230,41	(2)
2	16 214,81	(0 a)

m	3,0	P_2	3,0	R_2	3,1	P_2	3,1	R_2
0			27 643,95	(1, III)			26 325,57	(3, III b)
1			[27 631,5]				26 315,06	(2, III)
2	[27 527,8]		27 599,99	(1 a, III)	26 215,23	(0, III)	26 287,41	(6, I b)
3	[27 439,2]		[27 552,9]		26 132,16	(0, –)	26 246,04	(2, I)
4	27 333,35	(0, –)	27 528,22	(3 bl., I)	[26 033,6]		26 220,44	(5, I b)
5	[27 214,3]		—		25 922,59	(00, –)	—	
6	27 112,45	(0, II)	—		25 831,29	(1, I)	—	

m	3,2	P_2	3,2	R_2	3,3	P_2	3,3	R_2
0			25 044,10	(5, I a)			23 797,37	(2, III)
1			25 035,15	(3, III a)			23 789,79	(0, III a)
2	24 938,46	(1, III b)	25 010,82	(5, I a)	[23 696,1]		23 768,39	(2, II)
3	24 860,33	(1, III)	24 974,33	(2, I)	[23 622,2]		23 736,03	(0, III a)
4	24 768,15	(0, III)	24 954,81	(2, I)	23 535,41	(0, –)	23 722,17	(2, I a)
5	24 663,71	(1, I)	—		—		—	
6	24 582,57	(0, –)	—		—		—	

m	3,4 R_2	3,5 R_2	3,6 R_2	3,7 R_2
0	22 584,39 (0, III)	21 404,31 (4, III)	20 256,79 (3)	19 141,31 (3)
1	[22 578,1]	21 399,47 (0, III)	20 253,11 (1a)	19 138,80 (2)
2	22 559,44 (1, −)	21 382,99 (2, III a)	20 238,91 (4)	19 126,96 (6)
3	22 531,02 (00, −)	21 358,01 (0, III)	20 217,55 (2)	19 108,90 (1 h)
4	22 521,98 (00, −)	21 354,07 (00, −)	—	—

Erwähnt sei noch eine merkwürdige Intensitätsanomalie*, die fast überall in diesen Systemen auftritt und sich darin äußert, daß stets eine Bande eines Bandenzuges $n'' = 0, 1, 2, 3, \ldots$ mit äußerst geringer Intensität auftritt oder gar ganz ausfällt. Bei Betrachtung des Kantenschemas zeigt sich, daß diese Banden minimaler Intensität auf einer Diagonale liegen und die Intensität der Banden nach den beiden Seitendiagonalen hin wieder stark zunimmt.

Im einzelnen sei noch bemerkt, daß in dem Bandenzug $n' = 0$ bei $R_2(6)$ eine charakteristische Störung auftritt, indem die Linie $m = 6$ λ 4618,304 merkbar nach kleineren Schwingungsfrequenzen zu verschoben ist. Die daneben noch auftretende Linie λ 4607,410 paßt ebenso nicht in den Serienverlauf hinein. Obwohl sie durch Kombinationsbeziehungen (Tabelle 7, Nr. 7) einwandfrei gesichert ist, können wir über ihre Zugehörigkeit zu einem Zweige nichts Bestimmtes aussagen; wahrscheinlich ist sie ebenso wie die zweite gut gesicherte Einzellinie λ 4634,708 (Tabelle 7, Nr. 6) der RP-Bande zuzuordnen, die nicht zu dem A-System gehört, sondern zu der unten noch zu besprechenden S–D-Kombination. Diese Störung verhindert vorläufig auch das Vordringen zu höheren Seriengliedern, da der Zweig auch sonst im Gegensatz zu den Q_1- und P_0-Zweigen starke Abweichungen von der Parabelform aufweist, während der Q_1- und P_0-Zweig bis zum Gliede $m = 12$ vervollständigt werden konnte. Auch im zweiten Bandenzug $n' = 1$ tritt eine charakteristische Störung auf, die sich schon äußerlich durch eine Unterbrechung im Serienverlauf anzeigt; die Werte der gestörten Linien sind ebenfalls nach Gleichung (1) gut gesichert. Die beiden in den Fig. 2 und 3 sichtbaren, nicht mit Indizes versehenen Zweige R und P gehören, wie die Kombinationsbeziehungen ergeben, nicht zu dem System. Die Bandenzüge $n' = 2$ (Fig. 4) und $n' = 3$ (Fig. 5) sind, da die Intensität der Linien bereits stark abgenommen hat, abgesehen von den stets kräftigen Q-Zweigen nur noch recht lückenhaft bekannt.

* Auch von Richardson festgestellt.

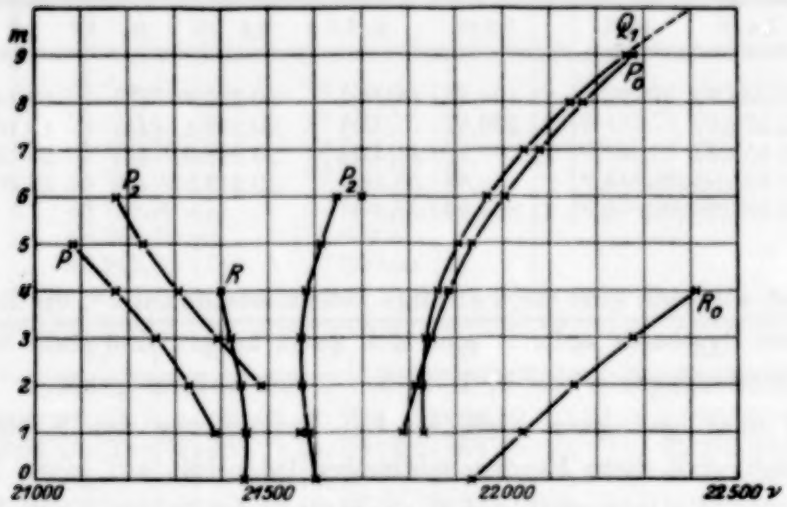


Fig. 2.

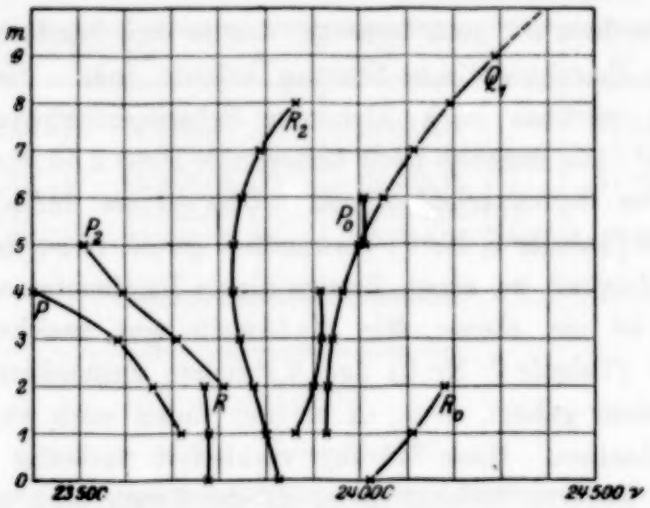


Fig. 3.

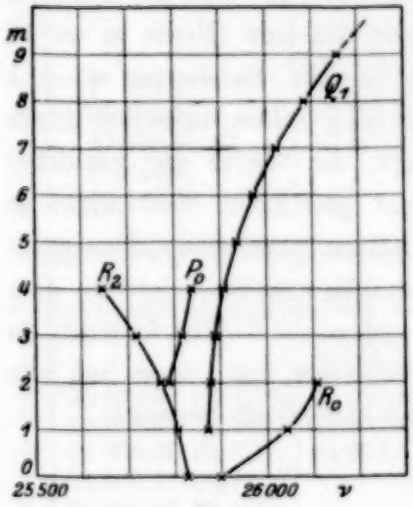


Fig. 4.

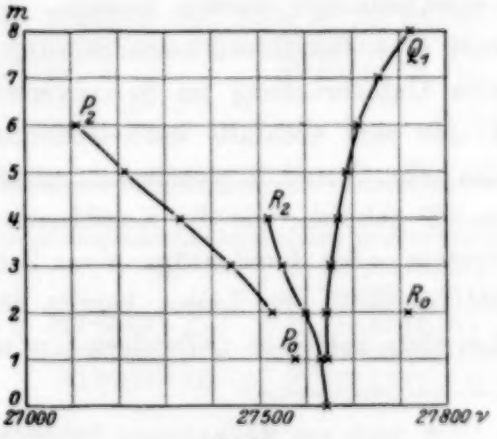


Fig. 5.

Tabelle 7.

Einzellinien, gesichert durch Kombinationsbeziehungen*.

1. ($m = 1$)	**2.** ($m = 2$)	**3.** ($m = 2$)	**4.** ($m = 3$)
23 122,87 (0, III)	23 058,79 (1, III)	27 819,78 (1, IIIa)	23 274,06 (1, II)
1 316,30	*1 312,54*	*1 312,59*	*1 306,94*
21 806,57 (2, III)	21 746,25 (2, III)	26 507,19 (4, Ib)	21 967,12 (7bl., Ib)
1 279,63	*1 276,48*	*1 276,65*	*1 271,54*
20 526,94 (1)	20 469,77 (1a)	25 230,54 (3, IIb)	20 695,58 (1, IIIb)
(1 245,3)	*(1 242,4)*	*1 242,49*	*(1 238,1)*
[19 281,6]	[19 227,4]	23 988,05 (2, IIb)	[19 457,5]
(1 211,4)	*(1 209,2)*	—	*(1 205,0)*
18 070,20 (0)	18 018,24 (1)	—	18 252,50 (1)

5. ($m = 4$)	**6.** ($m = 1$)	**7.** ($m = 6$)	**8.** ($m = 2$)
23 439,24 (1, IIb)	21 570,31 (2, III)	21 698,11 (7, Ia)	24 977,35 (3, Ia)
1 299,83	*1 316,38*	*1 280,93*	*1 312,59*
22 139,41 (5, Ib)	20 253,93 (1)	20 417,18 (2)	23 664,76 (2, IIIb)
1 265,84	*1 279,81*	*1 249,26*	*1 276,73*
20 873,57 (3, IIIa)	18 974,12 (00)	19 167,92 (1)	22 388,03 (0/1, –)
(1 232,6)	*1 245,30*	*1 217,97*	*(1 242,2)*
[19 641,0]	17 728,82 (1)	17 949,95 (2)	[21 145,8]
(1 199,8)	—	—	*(1 209,1)*
18 441,19 (1)	—	—	19 936,73 (4)

9. ($m = 4$)	**10.** ($m = 1$)
25 102,40 (5, Ia)	[27 578,2]
1 299,81	*1 316,4*
23 802,59 (1, II)	26 261,82 (1, III)
1 265,46	*1 279,86*
22 537,13 (1, IIb)	24 981,96 (0, –)
1 232,46	*1 245,93*
21 304,67 (00, –)	23 736,03 (1, IIIa)

3. Kombinationsbeziehungen.

In Tabelle 8 sind zunächst die nach Gleichung (1) ermittelten Werte der Kernschwingungsfrequenzen als Funktion der Laufzahl wiedergegeben, und zwar die des Anfangszustandes, während die des Endzustandes bereits in Tabelle 2 mitgeteilt worden sind. Auch hier handelt es sich um Mittelwerte. Auffallend ist die große Verschiedenheit der Werte für die R_0P_0-, R_2P_2- und Q_1-Zweige, die bewirken, daß die einzelnen Bandenzüge sich in den höheren Bandenzügen gegenseitig etwas verschieben (siehe Abb. 3 bis 5). Die auch sonst die stärksten Abweichungen vom gewöhnlichen Verlauf aufweisenden R_2- und P_2-Zweige zeigen diesen Effekt

* Hierbei sind untereinander aufgeführt die Linien eines Bandenzuges; die Zahlen in Kursivschrift sind die Differenzen, die mit den entsprechenden aus Tabelle 2 übereinstimmen müssen.

Tabelle 8.

Kernschwingungsdifferenzen des $3\,^3P$-Terms (Mittelwerte).

	$\Delta n' = 1-0$			$2-1$			$3-2$		
m	F_0	F_1	F_2	F_0	F_1	F_2	F_0	F_1	F_2
0	2076,1	—	—	—	—	—	—	—	—
1	2088,69	2099,23	2225,76	1879,7	1942,17	2000,83	—	1759,43	1815,69
2	2071,40	2105,25	2218,65	1897,8	1944,71	2001,01	—	1766,61	1826,32
3	2031,4	2107,02	2200,56	1921,9	1944,86	1995,04	—	1764,26	1830,92
4	2075*	2103,83	2174,79	—	1941,80	1971,24	—	1759,40	1836,10
5	2008,5*	2096,01	2148,57	—	1934,41	1913,89	—	1751,27	1874,00
6	—	2084,02	2120,64	—	1923,64	—	—	1739,53	—
7	—	2068,29	2104,08	—	1908,93	—	—	—	—
8	—	2049,13	—	—	1891,12	—	—	—	—
9	—	2026,25	—	—	1870,02	—	—	—	—
10	—	1999,4	—	—	1845,7	—	—	—	—
11	—	1968,5	—	—	—	—	—	—	—
12	—	1933,8	—	—	—	—	—	—	—

besonders deutlich. Von einer formelmäßigen Darstellung dieser Frequenzdifferenzen wollen wir absehen, da nur die des Endzustandes sich einigermaßen durch die theoretische Formel

$$\Delta\nu = (a - 2bn) - B\alpha m^2 \tag{4}$$

festlegen lassen. $B\alpha$ hat dabei den Wert von etwa 1,0; $\alpha \sim 0{,}051$ und stellt die Änderung des Trägheitsmoments, d. h. von B, mit der Kernschwingung dar.

Besonderes Interesse bieten die Kombinationsbeziehungen der Tabellen 9 bis 12, die durch die Ansätze der Gleichung (2) gegeben sind. Durch die starke Mittelung sind besonders die ersten fünf $\Delta_2 F(m)$ des Endterms gut gesichert. Für die Q_1-Zweige (Tabelle 10), bei denen selbstverständlich die Kombinationsbeziehungen nach Gleichung (2) nicht angewandt werden konnten, wurde zwecks Trennung des Anfangsterms vom Endterm die aus Gleichung (3) unmittelbar folgende Beziehung

$$Q_1(m+1) - Q_2(m-1) = \Delta_2 F'(m) - \Delta_2 F''(m) \tag{5}$$

angewandt, die dann unter Zuhilfenahme der $\Delta_2 F''(m)$ der Tabelle 9 indirekt die Werte von $\Delta_2 F'(m)$ ergab.

Auf die Berechnung der Serienkonstanten (Trägheitsmomente) sowie die Bedeutung von j als Totalimpuls und auf seine Festlegung kommen wir noch zu sprechen.

* Störung.

Tabelle 9. $\Delta_2 F''(m) = R(m+1) - P(m-1) \sim 4B''(m+\frac{1}{2})$.

m	j''	$n''=0$	1	2	3	4	5	6
1	0	116,15	110,35	105,53	101,20	97,2	93,6	90,1
2	1	192,34	182,91	174,37	167,70	161,25	155,2	149,1
3	2	266,71	253,84	242,78	233,01	224,15	215,7	207,4
4	3	338,71	322,68	309,60	296,85	285,3	276,8	266,3
5	4	407,66	388,94	372,7	358,10	344,6	323,3	310,8
6	5	472,8	451,8	—	—	—	—	—
7	6	531,0	508,1	—	—	—	—	—

Tabelle 10. $\Delta_2 F_1'(m) = Q_1(m+1) - Q_1(m-1) + \Delta_2 F''(m)$.

m	j'	$n'=0$	1	2	3
1	0	—	—	—	—
2	1	199,27	207,02	209,73	201,45
3	2	301,45	300,02	297,14	289,87
4	3	407,12	396,05	385,54	373,62
5	4	511,09	492,30	474,10	454,4
6	5	614,2	—	—	—
7	6	709,4	—	—	—

Tabelle 11. $\Delta_2 F_0'(m) = R_0(m) - P_0(m)$.

m	j'	$n'=0$	1	2
1	1	253,44	248,68	—
2	2	337,01	278,53*	321,0
3	3	427,28	431,72*	—
4	4	525,71	502,4	—
5	5	627,3	—	—

Tabelle 12. $\Delta_2 F_2'(m) = R_2(m) - P_2(m)$.

m	j'	$n'=0$	1	2	3
2	0	87,95	62,68	56,97	72,21
3	1	177,72	133,91	104,11	113,93
4	2	276,87	234,91	143,75	186,7
5	3	381,80	327,72	—	—
6	4	470,87*	426,45	—	—

4. Das B-System.

Neben dem A-System tritt im Ultravioletten noch ein zweites System auf, dessen Anfänge auch von Richardson (78) angegeben worden sind. Er nannte es B-System und schrieb es dem Übergang $2S - 4P$ zu. Das System, das ebenfalls weitgehend geändert und ergänzt werden mußte,

* Störung.

Tabelle 13. *B*-System.

m	0,0	Q_1	0,1	Q_1	0,2	Q_1	0,3	Q_1
1	27330,03	(2, I)	26013,70	(1, I)	24733,82	(0, —)	23488,33	(0, —)
2	27283,92	(5, I b)	25971,32	(3, I b)	24694,77	(1a, III)	23452,26	(0, III)
3	27275,60	(2, I b)	25968,67	(1, I)	24696,90	(1, II)	23458,41	(1, III)
4	27291,91	(5, I)	25992,20	(3, I b)	24726,49	(1, I)	23493,70	(0, II)
5	27333,35	(0, —)	26042,39	(0, —)	—		23558,40	(00, —)
6	27388,86	(2, I)	26107,96	(2, I)	—		23640,40	(1, II)

m	0,0	P_0	0,0	R_0	0,1	P_0	0,1	R_0
0			27181,12	(0, I)			25862,73	(2, III)
1	27091,55	(2, I)	27213,32	(3, II b)	25775,02	(1, III)	25897,00	(00, I)
2	[27065,0]		27270,71	(5, I b)	25752,35	(00, III)	25958,14	(3, II b)
3	27020,97	(1, II)	27324,68	(1, I)	25713,98	(0, II b)	26017,81	(1, I)
4	27003,93	(4, I b)	27413,29	(3, I)	25704,34	(6, I a)	—	
5	26986,07	(2, I)	—		25695,07	(2, I b)	—	
6	27005,78	(3, I b)	—		25724,70	(3, I)	—	

m	0,2	P_0	0,2	R_0	0,3	P_0	0,3	R_0
0			[24581,3]				23334,57	(0, —)
1	24495,35	(0, —)	24617,06	(1, III)	23250,51	(00, —)	23371,70	(0/1, III)
2	24475,78	(2, I)	[24681,6]		23233,45	(00, —)	23439,24	(1, II b)
3	24542,18	(0, —)	24746,25	(00, —)	[23304,1]		[23508,8]	
4	24438,76	(0, —)	24848,01	(0/1, I)	23206,20	(0, —)	23615,94	(00, —)
5	24437,03	(0, —)	—		[23211,3]		—	
6	—		—		23257,56	(00, —)	—	

m	0,4	P_0	0,4	R_0	0,0	P_2	0,0	R_2
0			22121,96	(3, bl, II b)			27207,70	(5, III b)
1	22038,48	(00, —)	22160,21	(1, III)	27091,55	(2, I)	27149,37	(2, I)
2	22024,35	(2, III a)	22230,35	(3, II b)	[26957,0]		27134,43	(6, I)
3	22099,25	(0, —)	22302,72	(00, —)	[26867,7]		27133,23	(0, III)
4	22006,09	(0, III)	—		[26794,6]		27151,77	(5, I)
5	[22017,1]		—		26743,98	(00, —)	27190,02	(3, I)
6	22070,48	(2, I b)	—		—		—	

m	0,1	P_2	0,1	R_2	0,2	P_2	0,2	R_2
0			25889,39	(5, I b)			[24608,0]	
1	25779,54	(0, —)	25832,93	(3, II b)	24502,33	(0, II)	24553,10	(1, III)
2	25649,99	(1, II b)	25821,89	(5, II b)	[24378,2]		24545,27	(3, II b)
3	25568,03	(2, I b)	25826,38	(3, I b)	24302,60	(0, —)	24554,55	(1, I)
4	—		25852,08	(5, I)	24245,77	(1, I)	24586,46	(3, I b)
5	—		25899,02	(1, III)	24204,75	(0, —)	24640,87	(1, I)

m	0,3	P_2	0,3	R_2	0,4	P_2	0,4	R_2
0			23361,28	(1, III)			[22148,3]	
1	23259,95	(0, II a)	23307,83	(0, III)	22050,65	(0, —)	[22096,1]	
2	[23140,0]		23302,91	(0, III a)	—		22093,84	(1, III a)
3	23070,37	(0, —)	23316,46	(0, II)	21870,15	(0, —)	[22111,3]	
4	23019,86	(00, —)	23353,94	(1, II b)	—		22153,80	(0, —)
5	22986,77	(0, —)	23414,85	(0, —)	—		—	

Tabelle 14. $\Delta_2 F(m) = F(m+1) - F(m-1)$.

m	$\Delta_2 F'_2(m)$	$\Delta_2 F'_1(m)$	$\Delta F''_0(m)$
1	—	—	121,80
2	42,95	137,91	205,75
3	176,3	274,7	303,77
4	284,0	396,4	409,30
5	395,4	504,7	—

zeigt in der Struktur der Banden (siehe Fig. 6) vollkommene Analogie zu dem A-System ($2S - 3P$), wenn auch die Zweige noch stärker ineinandergeschoben sind. Leider ließ sich nur der erste Bandenzug $n' = 0$ festlegen, dieser allerdings zu recht hohen Werten des Endzustandes ($n'' = 8$); die höheren Bandenzüge fallen in das Gebiet, in dem das kontinuierliche Spektrum bereits sehr intensiv ist und Linien nicht mehr festzustellen sind. Die Größe der Kernschwingung von $4\,^3P$ kann also nicht angegeben werden, doch dürfte sie ungefähr den Wert 2200 besitzen. Im übrigen zeigt das B-System keine Merkmale, die es vom A-System unterscheiden (siehe Tabellen 13 bis 14).

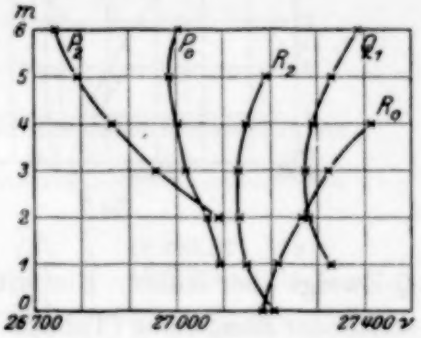


Fig. 6.

5. Das C-System.

Neben diesen beiden Systemen konnte noch ein drittes nachgewiesen werden, dessen Struktur jedoch von der des A- und B-Systems abweicht und zwar insofern, als die Q-Zweige zu fehlen scheinen. Stärker treten zunächst nur ein P- und ein R-Zweig hervor, doch sind die Banden sonst noch so unvollkommen bekannt, daß ihre endgültige Struktur noch festgestellt werden muß (Tabelle 15). Den ersten Bandenzug des C-Systems $n' = 0$ haben wir bereits bei Besprechung des A-Systems und der Fig. 2 erwähnt, die Bandenzüge $n' = 1$ und $n' = 2$ sind in den Fig. 7 und 8 dargestellt. Die Kombinationsbeziehungen des Endterms sind selbstverständlich dieselben wie die des A- und B-Systems und sind bei Aufstellung der entsprechenden Tabellen mitbenutzt worden; die des Anfangsterms sind in Tabelle 16 für die Kernschwingungsfrequenzen und in Tabelle 17 für die $\Delta_2 F(m)$ enthalten. Die Größenordnung dieser Werte läßt schon erkennen, daß sie ein anderes System bilden, das, wie noch

genauer auszuführen, wahrscheinlich eine $2\,^3S - 3\,^3D$-Kombination darstellt. Daß in den Banden noch weitere Zweige vorhanden sein müssen, zeigen vereinzelte durch ihre Wiederkehr in den Banden $n'' = 0, 1, 2, \ldots$ gesicherte Linien (siehe Tabelle 7), die in die Figuren eingezeichnet sind. Hier muß also noch eine Einzeluntersuchung einsetzen, doch glauben wir behaupten zu können, daß in diesen Banden nur Zweigpaare auftreten,

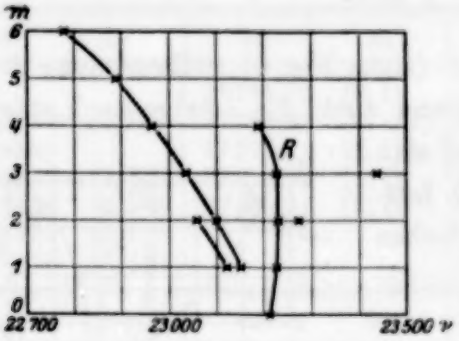


Fig. 7.

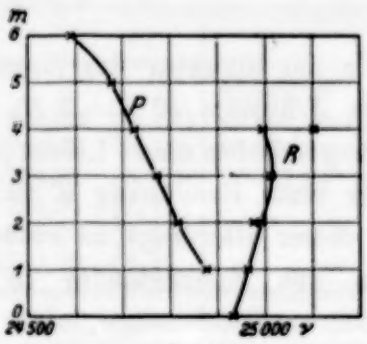


Fig. 8.

Q-Zweige aber fehlen. Ein mit den C-Banden weitgehende Ähnlichkeit aufweisender Bandenzug (Tabelle 18, Kombinationsbeziehungen Tabelle 17, x), der bei etwa 4227 Å.-E. beginnt und in Fig. 3 sichtbar ist, ließ sich vorläufig noch nicht deuten. Zum C-System gehört er nicht, und für eine $2\,^3S - 4\,^3D$-Kombination scheint er uns zu weit im langwelligen Gebiet zu liegen.

Tabelle 15. C-System.

m	0,0	P	0,0	R	0,1	P	0,1	R
0			21446,82	(5, IIIa)			20128,48	(1)
1	21386,50	(4, IIIa)	21451,43	(3, IIIa)	20070,07	(0)	20135,01	(2)
2	21330,70	(4, IIIb)	21440,30	(8, IIb)	20018,09	(2)	20127,64	(6)
3	21259,03	(2, IIIa)	21420,69	(2, III)	[19952,1]		—	
4	21173,63	(3, IIb)	—		19873,74	(9 bl.)	—	
5	21081,82	(1, III)	—		—		—	

m	0,2	P	0,2	R	0,3	P	0,3	R
0			18846,99	(5)			17600,32	(1)
1	18790,26	(2)	18855,19	(2)	17545,14	(1)	[17609,9]	
2	18741,52	(6)	18851,17	(4)	17499,09	(2)	17608,81	(00)
3	18680,35	(2)	—		[17442,2]		—	
4	18608,34	(3)	—		17375,75	(1)	—	
5	18532,64	(1)	—		—		—	

m	1,0 R	1,0 P	1,1 R	1,1 P
0	23215,42 (1, III a)		21896,92 (2, III b)	
1	23228,36 (00, III a)	23151,20 (0, III a)	21911,91 (1, III)	21834,94 (1, II b)
2	23230,77 (3, III b)	23099,25 (1, III a)	21918,23 (3, I)	21786,68 (2, III bl.)
3	23227,99 (2, I)	23036,00 (1, III)	21920,82 (1, I)	21729,03 (0/1, —)
4	23186,17 (1, II)	22964,01 (1, II)	21886,47 (2, I)	21664,38 (2, III b)
5	—	22888,85 (2, I)	—	21598,16 (1, II)
6	—	22778,45 (0/1, —)	—	21497,63 (3, I)

m	1,2 R	1,2 P	1,3 R	1,3 P
0	20615,80 (4, III a)		19368,93	
1	20632,16 (1, III)	20554,99 (1)	[19386,9]	[19309,7]
2	20641,62 (3, I a)	20510,10 (4)	19399,10 (00 a)	—
3	20649,06 (1, I b)	20457,15 (0)	—	—
4	20620,94 (3, I b)	20398,78 (2)	—	—
5	—	20340,22 (0)	—	—
6	—	20248,48 (0)	—	—

m	1,4 R	1,4 P	1,5 R
0	18155,85 (4)		—
1	18175,18 (1)	18097,93 (3)	16996,32 (1 a)
2	18190,12 (8 bl.)	18058,64 (5)	17013,50 (1)
3	18205,74 (1)	18013,87 (2)	—
4	—	17966,06 (4)	—
5	—	17920,33 (3)	—

m	2,0 P	2,0 R	2,1 P	2,1 R
0		24933,35 (1, III b)		23625,01 (1, III a)
1	24876,07 (0, III a)	24965,00 (1, III)	23559,49 (1, III a)	23648,69 (0, III a)
2	24817,19 (4, III b)	[24990,4]	23504,59 (1, III a)	23677,92 (3, III a)
3	24772,74 (2, III b)	25015,71 (0, —)	23465,70 (0 a h, —)	23708,71 (1, II b)
4	24723,69 (4, III b)	24997,61 (2, I)	23424,14 (0/1, —)	23697,87 (0, —)
5	24676,96 (2, I b)	—	—	—
6	24589,59 (2, III)	—	—	—

m	2,2 P	2,2 R	2,3 P	2,3 R
0		22333,48 (0/1, III)		21086,73 (2, III a)
1	22279,65 (0, II)	22368,91 (00, —)	[21034,2]	21123,58 (1, III a)
2	22228,00 (2, III)	22401,28 (0, —)	20985,61 (4, III a)	21168,71 (0, —)
3	22193,99 (2, II b)	22437,06 (1, III a)	20955,83 (1, III a)	21198,86 (0, III)
4	22158,41 (3, III b)	22432,07 (4, —)	20925,82 (4, III a)	21199,49 (00, —)
5	22128,03 (1, III b)	—	20902,17 (1, II b)	—
6	22059,39 (3, I)	—	20840,58 (2 bl., III a)	—

m	2,4 P	2,4 R
0		19873,74 (9)
1	[19822,5]	19911,82 (4)
2	19776,54 (9)	19959,85 (1)
3	19750,59 (4)	19993,55 (1)
4	19725,70 (7)	—
5	19708,20 (1)	—

Tabelle 16. *C*-System.
Kernschwingungsdifferenzen des $3\,^3D$-Terms (Mittelwerte).

m	$\Delta n' = 1-0$	$2-1$
0	1764,77	1725,71
1	1768,60	1717,90
2	1776,91	1736,74
3	1790,49	1759,69
4	1807,30	1787,91
5	—	1811,21

Tabelle 17. $\Delta_2 F_1'(m) = R_1(m) - P_1(m)$.

m	j'	$n'=0$	1	2	x
1	0	74,93	77,15	88,23	168,9
2	1	109,63	131,54	173,25	108,5
3	2	161,7	191,92	243,01	—
4	3	224,5	222,14	273,80	—

Tabelle 18.

m	$n''=0$	P	0	R	1	P	1	R
0			23675,92	(2, III a)			22357,53	(2, —)
1	23619,09	(0/1, III a)	23677,92	(3, III a)	22302,72	(00, —)	22361,50	(0, III)
2	23559,49	(1, III a)	23667,95	(4, III b)	12247,21	(3, III)	22355,32	(3, II b)
3	23485,64	(0, III)	—		—		—	
4	[23401,2]		—		—		—	

m	$n''=2$	P	2	R	3	P	3	R
0			21076,11	(3, III a)			19829,35	(8)
1	21022,84	(0, III a)	21081,82	(1, III)	19777,54	(2 a)	19836,46	(9 bl.)
2	20970,51	(2, II b)	21078,81	(4, III a)	19728,21	(5)	19836,46	(9 bl.)
3	20906,89	(0, —)	—		19668,85	(1)	—	
4	20835,87	(00, —)	—		19603,36	(2)	—	

6. Die roten Banden.

Auch im Roten konnten noch zwei Bandenzüge (Tabelle 19) nachgewiesen werden, die, zum Teil aus äußerst starken Linien bestehend, ebenfalls den $2\,^3S$-Term als Endterm besitzen. Da bisher nur je ein *P*- und *R*-Zweig gefunden werden konnten (hier fehlen besonders die von Gale, Monk und Lee nicht gebrachten Messungen schwächerer Linien), soll nicht näher auf sie eingegangen werden, sondern nur eine Tabelle (Tabelle 19) ihrer Zahlenwerte mitgeteilt werden.

Tabelle 19. Rotes System.

m	0,0 P	0,0 R	0,1 P	0,1 R
0		13 402,1 (4)		12 083,8 (8)
1	13 317,3 (3)	[13 447,9]	12 000,9 (7)	12 131,5 (3)
2	13 286,0 (9)	13 470,4 (1)	11 973,5 (10)	12 157,8 (2)
3	13 255,5 (2 a)	[13 496,3]	11 948,6 (3)	12 189,5 (0)
4	13 203,6 (1 a)	—	11 904,0 (3)	—
5	13 157,7 (1)	—	11 866,8 (00)	—
6	13 115,2 (1)	—	11 834,3 (00 d)	—
7	13 050,8 (1 a)	—	11 780,8 (2)	—

m	1,0 P	1,0 R	1,1 P	1,1 R
0		15 211,77 (3 a)		13 893,4 (9)
1	15 142,64 (2)	15 231,7 *	13 826,2 (4)	13 915,3 (2)
2	15 095,67 (4)	15 237,22 (2)	13 783,1 (10)	13 924,7 (3 a)
3	15 039,34 (2)	15 223,35 (1)	13 732,4 (2 a)	—
4	14 970,53 (2)	—	13 670,9 (2)	—
5	14 885,15 (1 a)	—	13 594,3 (1)	—

m	1,2 P	1,2 R
0		12 612,1 (00)
1	[12 546,5]	—
2	12 506,6 (0 b)	—
3	12 460,6 (00 b)	—

Tabelle 20. $\Delta_2 F_0'(m) = R(m) - P(m)$.

m	$n' = 0$	1
1	130,5	89,1
2	184,4	141,5
3	240,9	284,0
4	329,3	—

7. Die Termdeutung.

Bevor wir auf die Deutung der Bandenstruktur, die sich ganz klar als Triplettstruktur ergeben wird, näher eingehen, sei kurz auf die allgemeinen Eigenschaften derartiger Triplettsysteme hingewiesen. Bei der Termdeutung haben wir zunächst scharf zu unterscheiden zwischen der Laufzahl m der Zweige (Numerierung) und dem Totalimpuls j des Moleküls, welcher sich aus dem Rotationsimpuls j_r und dem Elektronenimpuls j_e zusammensetzt. Die Komponente dieses letzteren in Richtung der Kernverbindungsachse bezeichnen wir mit Hund (110 bis 113) mit i; sie setzt

* Überlagert von H_α.

sich zusammen aus der Komponente i_l des Bahnimpulses l, die für einen S-Term $i_l = 0$, für einen P-Term $i_l = 1$ und für einen D-Term $i_l = 2$ ist, und der Komponente i_s des Eigenimpulses s der beiden Elektronen; für einen Tripletterm ist $s = 1$. Die Komponente des gesamten Elektronenimpulses $i = i_l + i_s$ kann also bei einem Triplett-P-Term die Werte $i = 0$, 1 und 2 annehmen, je nach der gegenseitigen Einstellung von i_l und i_s zueinander. Diese Zahl i haben wir im obigen Termansatz als Index an den Term gesetzt; er stellt gleichzeitig den Minimalwert dar, den der Totalimpuls j des Moleküls annehmen kann, und legt damit die Anzahl der „ausfallenden" Linien fest. Bei einem S-Term ($i = 0$) stellt sich nun aber der Eigenimpuls der Elektronen $s = 1$ nicht zur Kernverbindungsachse, sondern zur Rotationsachse ein; in roher Näherung lautet dann der Energieausdruck für die Rotation im ersten Falle (P-Term)

$$F(m) = B\,m\,(m+1) = B\,[j\,(j+1) - i^2], \tag{6}$$

bei einem S-Term aber

$$F(m) = B\,m\,(m+1) = B\,(j-s)\,(j-s+1). \tag{7}$$

Bei einem P-Term und ebenso einem D-Term ist also die Laufzahl m mit dem Totalimpuls identisch, bei einem S-Term hingegen unterscheidet sie sich um die Größe des Eigenimpulses, beim Triplett also um $s = 1$.

Ist nun, wie im Falle des Wasserstoffs, der durch die Einstellung von i bedingte Energieunterschied $F_0(m) - F_1(m) - F_2(m)$ relativ zur Rotationsenergie klein, so gilt Formel (6) nicht einmal in erster Näherung, wenigstens nicht für kleine m; wohl aber nähert der Energieausdruck sich der Gleichung (6) asymptotisch für hohe Werte von m. Wir haben also nur bei großen m eine Angleichung der Zweige an die Parabelform zu erwarten, und zwar ist erfahrungsgemäß (C_2N_2, NH) die Abweichung bei F_2 am größten, bei mittleren $F_1(m)$ aber am kleinsten. Bei S-Termen gilt Formel (7) durchweg gut, nur ist es bei höheren Gliedern in beiden Fällen [(6) und (7)] zweckmäßig, die Formel noch durch ein biquadratisches Glied zu ergänzen:

$$F(m) = B\,m\,(m+1)\,[1 - u^2\,m^2\,(m+1)^2], \tag{8}$$

bei dem die Konstante u aus B und a (Kernschwingungsfrequenz) berechnet werden kann. Es ist $u = \dfrac{2\,B}{a}$.

Alle die kurz skizzierten Eigenschaften, zusammen mit der Zahl der zu erwartenden Zweige, die durch das Auswahlprinzip (siehe unten) beschränkt ist, legen nun in unserem Falle eine $^3S - {}^3P$-Kombination eindeutig fest.

Wir haben nun ein sehr einfaches Mittel, die Größe von j und i bei derartigen Kombinationen zu bestimmen (auf den Beweis kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden)*. Setzen wir die Laufzahl, wie wir es getan haben, indem wir alles gemäß Ansatz (2) auf den Endzustand beziehen, so fest, daß die erste im R-Zweig auftretende Linie mit $m = 0$ bezeichnet wird, und bilden unter Anwendung von Gleichung (6) und (8) die Kombinationsbeziehung $\Delta_2 F(m)$ der Gleichung (2), so muß für hohe Quantenzahlen bei P- und D-Termen gelten:

$$\lim \frac{\Delta_2 F(j)}{j + \frac{1}{2}} = 4B - 8Bu^2 (j + \tfrac{1}{2})^2. \tag{9}$$

Für S-Terme gilt allerdings nach wie vor nach Gleichung (7)

$$\frac{\Delta_2 F(m)}{m + \frac{1}{2}} = 4B - 8Bu^2 (m + \tfrac{1}{2})^2. \tag{9a}$$

Der j-Wert kann hier aber indirekt nach Gleichung (3) bestimmt werden. Die Differenz des so ermittelten j-Wertes mit dem entsprechenden m-Wert gibt dann direkt die Größe von i an. Nun können wir allerdings beim Wasserstoff die Serien nicht sehr weit verfolgen, aber immerhin sind die Quantenwerte 5 bis 6 bereits groß genug, um als „hoch" angesehen werden zu können, und da lehrt ein Blick in die Tabellen 10 bis 12, 14, daß beim A- und B-System nur die dort angegebenen j-Werte mit dem Ansatz vereinbar sind; damit sind nun auch die Indizes, d. h. die i-Werte $m - j$ festgelegt. Nach Gleichung (3) folgt dann aber für den S-Term, daß hier $j = m - 1$ sein muß, also gerade die oben geschilderten Eigenschaften des Tripletterms. Die Regel verlangt auch den tatsächlich beobachteten Ausfall der Linien $P_2(0)$, $P_2(1)$, $Q_1(0)$, $P_0(0)$. Das Fehlen der $R_1 P_1$- und $Q_0 Q_2$-Zweige ist einmal darauf zurückzuführen, daß gerade Terme (in unserem Falle also die starken Rotationsterme) nicht kombinieren können mit ungeraden (schwachen Rotationstermen), dann aber deutet dieser Ausfall der Zweige auch auf das Bestehen von Auswahlprinzipien hin. Es soll hier auf die ganze Frage nicht näher eingegangen werden, da einige Punkte noch der prinzipiellen Klärung bedürfen, z. B. die der sogenannten i-Verdopplung bei Triplettsystemen, die beim Wasserstoff unmeßbar klein zu sein scheint.

Bei dem C-System scheint es sich nach Tabelle 17 um die Terme F_1 und F_2 zu handeln. Bei einem ^3D-Term sind nur zu erwarten die Terme

* Er hängt zusammen mit dem Entkopplungsvorgang, der zwischen s und i_l durch die Rotation auftritt. Einen ganz analogen Fall haben wir beim N_2, vgl. R. Mecke, ZS. f. Phys. **28**, 261, 1924, ferner R. Mecke (54) und F. Hund (110).

$^3D_1$, $^3D_2$ und $^3D_3$, wobei die Kombination $^3S_0 - {}^3D_3$ wieder durch ein Auswahlverbot ausscheidet. Es käme also hier in der Tat ein ^3D-Term in Betracht. Ein allzu großes Gewicht möchten wir auf diese Deutung jedoch nicht legen, da die Zweige noch nicht vollständig genug bekannt sind; sicher dürfte nur sein, daß es sich bei diesem System nicht um S-Terme handelt.

Noch ein Wort über den Zeemaneffekt. Gut unterrichtet sind wir über ihn nur bei den Singulettbanden $^1S - {}^1P$ (experimentell mit der Theorie in Übereinstimmung gefunden bei CO und anderen), wo sich zeigt, daß die Aufspaltung der Laufzahl m umgekehrt proportional ist, so daß ein positiver Zeemaneffekt nur für die ersten Serienglieder zu erwarten ist. Tatsächlich ist dieser nun auch bei den Balmerbanden bei den ersten, aber nicht bei den höheren Gliedern nachgewiesen worden. Bei Dubletts und Tripletts ist dagegen auch bei höheren Gliedern ein Effekt zu erwarten, der in der Hauptsache von der Größe von i und i_l abhängt; die Erfahrung hat diese Forderung der Theorie bei anderen Bandenspektren auch bestätigt. Wir finden den Zeemaneffekt denn auch bei den Banden R_2 und P_2, was strenggenommen allerdings nur den negativen Schluß zuläßt, daß wir es hier nicht mit Singulettbanden zu tun haben. Immerhin dürfte bei Betrachtung aller angeführten Gründe an der Triplettnatur der behandelten Banden nicht mehr zu zweifeln sein.

Nachdem so die Termdeutung gesichert sein dürfte, bleibt noch der Nachweis zu führen, daß unser $2\,^3S$-Term tatsächlich mit dem Endterm der Lymanbanden identisch ist. Bilden wir dazu aus den Messungen von Dieke und Hopfield (104) die Kernschwingungsdifferenzen nach Gleichung (1), so erhalten wir gemittelt die Werte der Tabelle 21.

Tabelle 21. Vergleich mit den Lymanbanden.

Dieke und Hopfield		a	b	c	d	e
Finkelnburg und Mecke		$R(1)$	$P(0)$	$P(1)$	$P(2)$	$P(3)$
$\Delta n =$	0—1	1317 1316,4	1316 1318,3	1313 1316,4	1313 1312,5	1304 1306,9
	1—2	1273 1279,8	1282 1281,4	1280 1279,8	1277 1276,6	1271 1271,8
	2—3	1244 1245,2	1247 1246,7	1246 1245,2	1242 1242,4	1237 1238,1

Δn	3—4	4—5	5—6	6—7	7—8
(a, b, c) Mittelwerte . . .	1209 1211,7	1182 1178,8	1145 1146,3	1110 1114,3	1083 1082,1

Hierbei bedeuten a, b, c, d und e die Linienbezeichnung von Dieke und Hopfield; unter diese Zeichen haben wir die Liniendeutung gemäß unserer Numerierung geschrieben. Schreiben wir nun die entsprechenden Werte unserer Tabelle darunter, so dürfte die Übereinstimmung unter Berücksichtigung der geringen Frequenzgenauigkeit im ultravioletten Bereich die Identität hinreichend beweisen*. Ferner können wir noch die Trägheitsmomente miteinander vergleichen, die im Ultravioletten allerdings nur für $n'' = 3$ vorliegen. Hori gibt hier einen Wert für $2B = 24{,}2$ an, während eine anscheinend bessere Neuberechnung von Kemble und Guillemin (116) den Wert $2B = 33{,}6$ lieferte**. Unsere eigene Bestimmung aus Tabelle 9 ergab in befriedigender Übereinstimmung mit dem Werte von Kemble und Guillemin den Wert 33,9. Wir haben es also, wie schon anfangs erwähnt, bei diesen Banden mit einer $^1S - {}^3S$-Kombination zu tun, und dafür sprechen auch die Anregungsbedingungen, da die Banden in der Regel nur schwach auftreten und besonderer Hilfsmittel zu ihrer Anregung bedürfen (Stöße zweiter Art durch Argonatome).

8. Konstantenberechnung.

Es kann sich hier vorläufig nur um eine angenäherte Berechnung der wichtigsten Konstanten handeln, da eine vollkommene Darstellung des Serienverlaufs durch Formeln schon wegen der Ungültigkeit der einfachen Serienformeln bei den P-Termen und der geringen zur Verfügung stehenden Zahl der $\Delta_2 F(m)$-Werte keinen Zweck hätte***.

Das Trägheitsmoment, d. h. die Konstante B, in der es enthalten ist, berechnet sich am besten aus dem Ansatz (9) bzw. (9a), wobei zweckmäßig die Größe $u = \frac{2B}{a}$ aus einem Näherungswert für B vorher zu bestimmen und nachher als Korrektionsglied einzuführen ist. Für den

---

* Infolge falscher Deutung der Lymanbanden kommen Richardson und Davidson in ihrer neuen Arbeit zu einer von der unsrigen abweichenden und bei weitem nicht so gut übereinstimmenden Zusammenstellung.

** Die entsprechenden Kombinationsbezeichnungen $\Delta_2 F(m)$ im Ultravioletten (Lyman) lauten (Mittelwerte, die unseren zum Vergleich daneben):

m	Lyman	Finkelnburg u. Mecke
1	106	101,2
2	170	167,7
3	235	233,0

*** Für den S-Term führen Richardson und Davidson in ihrer neuen Arbeit die Berechnung recht ausführlich durch.

P-Term muß ferner asymptotisch gelten: $B_0 = B_1 = B_2$. Diese Bedingung ist, soweit aus den wenigen $\Delta_2 F(m)$-Werten festzustellen ist, auch erfüllt, und es ist deshalb einfach der Mittelwert aus den drei Termen gebildet worden. An Stelle von ν_0, das durch Extrapolation sich nur schwer ermitteln ließe, ist in Tabelle 22 der Wert von $Q(1)$ bzw. $R(0)$ beim D-Term eingesetzt worden.

Tabelle 22. Terme des Triplettsystems.

Bezeichnung	Term	ν_0*	an	$-bn^2$	$2B$	J_0	r_0
Lyman . .	$2\,^3S$	90083	1337,62	19,67	38,9	$1{,}424 \cdot 10^{-40}$	$1{,}31 \cdot 10^{-8}$
A	$3\,^3P_1$	111813,5	2177,8	78,53	58,0	0,96	1,08
B	$4\,^3P_1$	117313,0	—	—	57,5	0,97	1,08
C	$3\,^3D$	111529,8	1784,3	19,53	(33)	1,7	1,43
Rot . . .	X	103485	1809	—	(37)	1,5	1,35

Da für den Endterm neun aufeinanderfolgende Kernschwingungsdifferenzen vorliegen, ist auch eine gute Abschätzung der Zerfallsenergie möglich. Die Konvergenzstelle führt auf den Wert 28000 + 90083**, der nach Abzug der Anregungsenergie des beim Zerfall entstehenden zweiquantigen Wasserstoffatoms eine Dissoziationsenergie für Dissoziation in normale Atome im Betrage von 3,42 Volt liefert, in guter Übereinstimmung mit anderen Rechnungen. Für den $3\,^3P$-Term ist die Abschätzung nur so genau, daß man sagen kann, daß die Entstehung eines dreiquantigen Atoms beim Zerfall gesichert ist.

9. Zusammenfassung.

Mit der vorstehenden Bandenanalyse dürfte die Existenz des Triplettsystems also sichergestellt sein; es umfaßt bisher 725 Linien, von denen über die Hälfte recht intensiv ist, so daß wir zweifellos in ihm das dominierende System des Viellinienspektrums vor uns haben. Es dürfte keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bieten, die Zweige noch weiter zu vervollständigen, denn wir glauben nicht, daß wir alle gemessenen Linien, die den $2\,^3S$-Term als Endterm besitzen, bereits erfaßt haben, weil es uns in erster Linie auf die prinzipielle Klärung des bisher noch so rätselvollen Viellinienspektrums ankam. Zu den 725 Linien des Triplettsystems kommen als sicher eingeordnet die 383

* Für $2\,^3S$ ist der Wert der Lymanbanden angegeben, zu diesem ist bei $m\,^3P$ die Frequenz der Q_1 (1)-Linie addiert worden.

** Es ist:

$$\nu = \nu_0 - (1337{,}62\,n'' - 19{,}67\,n''^2 + 0{,}45\,n''^3 - 0{,}02\,n''^4).$$

Linien der Q-Zweige des Singulettsystems (Balmerbandenspektrum) aus Arbeit I sowie etwa 180 von Richardson und Das eingeordnete Linien der P- und R-Zweige des Singulettsystems sowie der erwähnten $2\,{}^1S$–$3\,{}^1S$-Kombination, so daß jetzt etwa 1300 Linien bereits sicher eingeordnet sind, zu denen noch etwa 500 Linien zur Ergänzung der beiden Systeme hinzukommen dürften. Damit wäre ein Drittel aller Linien des Viellinienspektrums erfaßt. Bei der Frage nach der Einordnung der restlichen Linien ist ferner zu beachten, daß für das Singulett- wie für das Triplettsystem noch die Bandensysteme der Nebenserien ($2\,P$—$m\,S$ und analoge Kombinationen) zu erwarten sind. Bedenken wir nun noch, daß jetzt schon etwa 80 % aller intensiveren Linien des Spektrums eingeordnet sind, so können wir behaupten, daß das Viellinienspektrum — wenigstens bei gewöhnlicher Anregung — aus Linien des Singulett- und Triplettsystems des neutralen Wasserstoffmoleküls besteht. Sollten im Spektrum auch Banden des ionisierten H_2^+-Moleküls oder solche eines H_3-Moleküls vorhanden sein, wie häufig behauptet worden ist, so können diese im Spektrum nur eine untergeordnete Rolle spielen, und ihre Erfassung dürfte immerhin schwierig sein.

Eine Frage kann jetzt noch aufgeworfen werden, nämlich die, welche Systeme im Molekülspektrum noch zu erwarten sind. Machen wir die ursprünglich gewählte einfachere Annahme, daß der Elektronenbahnimpuls l sich stets in Richtung der Kernverbindungsachse einstellt, d. h. $i_l \equiv l$, so sind an tiefen Termen die folgenden zu erwarten: $(1s, 1s)\,{}^1S$, $(1s, 2s)\,{}^3S$, $(1s, 2s)\,{}^1S$, $(1s, 2p)\,{}^3P$, $(1s, 2p)\,{}^1P$. Dies sind aber gerade die bisher sicher festgestellten Terme der Tabellen 1 und 22 in der Reihenfolge ${}^3S < {}^1S < {}^3P < {}^1P$, wobei der $2\,{}^3P$-Term allerdings nur durch Extrapolation der Folge $m\,{}^3P$ bekannt ist und im Spektrum erst noch festgestellt werden müßte. Der $(1s, 1s)\,{}^3S$-Term dürfte wie beim Helium unmöglich und mit dem Fall identisch sein, der nach Heitler und London keine Bindung bewirkt.

Nehmen wir aber mit Hund (113), Mulliken (118) u. a. an, daß sich l vektoriell zur Kernachse einstellt, also auch $i_l \neq l$ werden kann, so sind im ganzen sieben Terme möglich:

$$(1s, 1s)\,{}^1S;\ (1s, 2s)\,{}^3S;\ (1s, 2s)\,{}^1S;\ (1s, 2p)\,{}^1S;$$
$$(1s, 2p)\,{}^1P;\ (1s, 2p)\,{}^3S;\ (1s, 2p)\,{}^3P.$$

Von diesen sieben Termen wird der $(1s, 2s)\,{}^3S$-Term mit dem identifiziert, der nach Heitler und London keine oder nur eine sehr unstabile Bindung bildet, also hier ausscheidet; fünf weitere Terme können wieder

wie oben identifiziert werden, es bleibt also noch ein Term, nämlich $(1s, 2p)\,^1S$ übrig. Um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Annahmen zu treffen, müßte also die Existenz eines weiteren tiefen Singulettterms nachgewiesen werden. Daneben wäre noch nach der zweiten Nebenserie $2\,^1P - m\,^1S$ zu suchen, um den Anschluß an die ultravioletten Wernerbanden zu gewinnen und die eingangs ausgesprochene Identität des Endterms dieser Banden mit dem $2\,^1P$-Term der Balmerbanden sicherzustellen.

Literaturverzeichnis.

Für die Nummern 1 bis 98 sei auf die unter Nr. 105 aufgeführte Arbeit des einen von uns verwiesen, an deren Literaturverzeichnis das vorliegende anschließt.)

99. Z. Bay und W. Steiner, Über die Anregung einiger Spektren des Wasserstoffs. I. ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 236, 1928.

100. C. J. Brasefield, Triatomic hydrogen as an emitter of the secondary hydrogen spectrum. Phys. Rev. (2) **31**, 52, 1928.

101. C. J. Brasefield, The spectrum of the hydrogen molecular Ion. Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 686, 1928.

102. D. B. Deodhar, New bands in the secondary spectrum of hydrogen. Phil. Mag. (7) **6**, 46€, 1928.

103. G. H. Dieke und J. J. Hopfield, Das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs und die Analyse seines ultravioletten Bandenspektrums. ZS. f. Phys. **40**, 299, 1926.

104. G. H. Dieke and J. J. Hopfield, The structure of the ultraviolet spectrum of the hydrogen molecule. Phys. Rev. **30**, 400, 1927.

105. W. Finkelnburg, Über das Molekülspektrum des Wasserstoffs mit Wellenlängenmessungen von 3667 Linien zwischen λ 4861 (H_β) und 3314 Å.-E. ZS. f. Phys. **52**, 27, 1928.

106. W. Finkelnburg und R. Mecke, Die Bandensysteme im Molekülspektrum des Wasserstoffs. I. Das Singulettsystem. ZS. f. Phys. **54**, 198, 1929.

107. E. Hiedemann, Über den Träger des Fulcherspektrums des Wasserstoffs. ZS. f. Phys. **50**, 618, 1928.

108. J. J. Hopfield, New data on H_2-absorption. Phys. Rev. **31**, 918, 1928.

109. Takeo Hori, Über die Analyse des Wasserstoffspektrums im äußersten Ultraviolett. ZS. f. Phys. **44**, 834, 1927.

110. F. Hund, Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekülspektren. ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926.

111. F. Hund, Zur Deutung der Molekülspektren. I. ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927.

112. F. Hund, Zur Deutung der Molekülspektren. II. ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927.

113. F. Hund, Zur Deutung der Molekülspektren. IV. ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928.

114. W. Kapuscinski and Miss J. G. Eymers, Intensity measurements in the secondary spectrum of hydrogen. II. Proc. Roy. Soc. **122**, 58, 1929.

115. E. C. Kemble, The excited states of the H_2-molecule. Phys. Rev. (2) **31**, 52, 1928.

116. E. C. Kemble and V. Guillemin Jr., Note on the Lyman bands of hydrogen. Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 782, 1928.

117. Th. Lyman, Astroph. Journ. **60**, 1, 1924.

118. R. S. Mulliken, Assignment of quantum numbers for electrons in molecules. I. Phys. Rev. **32**, 186, 1928.

119. L. S. Ornstein, W. Kapuscinski and J. G. Eymers, Intensity measurements in the secondary spectrum of hydrogen. Proc. Roy. Soc. (A) **119**, 83, 1928.

120. O. W. Richardson, The hydrogen molecule. Nature **121**, 320, 1928.

121. O. W. Richardson and P. M. Davidson, The spectrum of the hydrogen molecule. Nature **121**, 1018, 1928.

122. O. W. Richardson and K. Das, The spectrum of H_2: The bands analogous to the ortho-helium line spectrum. Proc. Roy. Soc. (A) **122**, 688, 1929.

123. J. Sandemann, The Fulcher bands of hydrogen. Proc. Roy. Soc. Edinb. **49**, 48, 1929.

124. S. Werner, Proc. Roy. Soc. **113**, 107, 1926.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, 9. März 1929.

Röntgenspektroskopische Messungen in den M-Absorptionsspektren der Elemente Uran bis Wolfram.

Von **Ernst Lindberg** in Upsala.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1929.)

Mit Anwendung eines Siegbahnschen Hochvakuumspektrographen letzter Konstruktion sind die Absorptionskanten M_V, M_{IV} und M_{III} der Elemente U, Th, Bi, Pb, Tl, Hg, Au, Pt und W aufgenommen worden. Die angewandten Absorptionsschichten waren teils sehr dünne Metallschichten, im Vakuumofen auf 0,5 μ dicke Aluminiumfolien niedergeschlagen, teils dünne Celluloidfolien, mit dem Absorbator in Pulverform vermengt. Als Vergleich mit den experimentell gefundenen Werten der M-Absorptionsgrenzen sind M_V, M_{IV} und M_{III} aus der L_{III}-Grenze und Emissionslinien in der L-Serie und der M-Serie berechnet worden. Aus den experimentell gefundenen Absorptionsgrenzen und aus meinen früher publizierten M-Emissionsspektren sind die ν/R-Werte der N-Niveaus der oben angegebenen Elemente berechnet worden.

Die erste Untersuchung über die Absorptionsgrenzen der M-Serie wurde von W. Stenström* im Jahre 1919 ausgeführt. Stenström bestimmte die Absorptionsgrenzen M_V, M_{IV} und M_{III} der Elemente Uran und Thorium. Als Absorbator benutzte er das Nitrat der betreffenden Elemente. Dünne, schwarze Seidenpapierstreifen wurden mit konzentrierten Nitratlösungen durchtränkt, getrocknet und zwischen Spalt und Kristall angebracht. Die Spektrogramme wurden mittels Steinsalzkristalls aufgenommen.

D. Coster** maß im Jahre 1921 die Absorptionsgrenzen M_{II} und M_I der Elemente Uran und Thorium sowie M_V, M_{IV} und M_{III} des Elements Wismut aus.

Im Jahre 1925 bestimmte R. V. Zumstein*** die Absorptionsgrenzen M_I bis M_V des Elements Wolfram. Als Absorbator diente Wolframtrioxyd. Die absorbierende Schicht wurde in der Weise hergestellt, daß das Wolframtrioxyd in Kollodium geschlämmt wurde, wonach die Lösung auf eine Glasplatte gegossen wurde und beim Erstarren ein Häutchen, Wolframtrioxyd enthaltend, gab. Zumstein fand, daß die Wellenlängen der Absorptionsgrenzen M_V und M_{IV} um etwa 2% kleiner als die vorausberechneten Werte derselben waren.

Mit im wesentlichen derselben Anordnung, die von Zumstein verwendet wurde, untersuchte R. A. Rogers**** die Absorptionsspektren der

---

* W. Stenström, Diss. Lund 1919.

** D. Coster, Phys. Rev. **19**, 22, 1922.

*** R. V. Zumstein, Phys. Rev. **25**, 747, 1925.

**** R. A. Rogers, Phys. Rev. **30**, 747, 1927.

Elemente Osmium, Iridium und Platin. Als Absorbator wurden OsO_4, $IrCl_3$ und $PtCl_4$ benutzt. Als Gitter wurde ein Gipskristall angewandt. Mit Ausnahme der M_I-Grenze des Elements Iridium und der M_{II}-Grenze des Elements Platin maß Rogers die Grenzen M_I bis M_V der Elemente Os, Ir und Pt aus. Rogers fand, daß auch für Osmium, Iridium und Platin eine Differenz zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Werten der M-Absorptionsgrenzen vorlag und daß diese Differenz für Elemente mit höheren Ordnungszahlen abzunehmen schien.

Da es mir von Interesse gewesen ist, aus meinen Messungen der Emissionsspektra der M-Serie* die ν/R-Werte der N-Niveaus berechnen zu können, habe ich eine Bestimmung der M-Absorptionsgrenzen der Elemente U, Th, Bi, Pb, Tl, Hg, Au, Pt und W vorgenommen.

Die stärksten und zu einer genauen Ausmessung geeignetsten M-Absorptionskanten sind die M_V-, M_{IV}- und M_{III}-Kanten. Für die Berechnung der N-Niveaus aus den betreffenden, früher publizierten Emissionslinien* und den M-Absorptionsgrenzen ist auch die Kenntnis der Werte dieser drei Absorptionsgrenzen genügend.

Bei der Untersuchung der M-Absorptionsgrenzen habe ich versucht, absorbierende Schichten vor allem aus reinem Metall, aber auch solche aus chemischen Verbindungen herzustellen.

Da die untersuchten Elemente betreffend Herstellung von Absorptionsschichten höchst verschiedene Möglichkeiten aufweisen, habe ich die absorbierenden Schichten nach verschiedenem Verfahren hergestellt.

Betreffend Platin und Gold wurden die absorbierenden Schichten aus Platin- und Goldfolien, die mittels Königswassers bis auf geeignete Dicke** verdünnt worden waren, hergestellt.

Von den Elementen Thallium, Blei und Wismut wurden metallische Absorptionsschichten in der Weise hergestellt, daß die betreffenden Metalle in einem Vakuumofen zum Sieden gebracht wurden, wobei der Dampf sich auf einer Aluminiumfolie von 0,5 μ Dicke*** verdichtete. Der benutzte Vakuumofen kann in Kürze wie eine kräftig dimensionierte, wassergekühlte Metallröntgenröhre charakterisiert werden. An der Anti-

---

* E. Lindberg, ZS. f. Phys. **50**, 82, 1928.

** Die Dicke der angewandten Goldfolien war 0,2 bis 0,3 μ.

*** Gemäß einer Untersuchung von E. Jönsson, S. 17 seiner Doktorarbeit, „Absorptionsmessungen im langwelligen Röntgengebiet und Gesetze der Absorption", Upsala 1928, werden in einer 0,5 μ dicken Aluminiumfolie 9 bzw. 16 % absorbiert, wenn die Wellenlänge der einfallenden Strahlung 4 bzw. 5 Å.-E. ist. Die Wellenlängen der für Tl, Pb und Bi ausgemessenen Absorptionsgrenzen liegen zwischen 3,8 und 4,2 Å.-E.

kathode war ein schalenförmiges Molybdänblech festgeschraubt, worein das zu erhitzende Metall gelegt wurde. Die Glühkathode (Oxydkathode) war unmittelbar unter dem Molybdänblech angebracht und über demselben die Aluminiumfolie, auf der die Metalldämpfe sich verdichten sollten. Um Abkühlung der Aluminiumfolie zu erreichen und um sie in den Vakuumofen leicht einführen zu können, war die Aluminiumfolie an dem unteren Ende eines kleinen Messingzylinders angebracht, der in einem über der Antikathode befindlichen Ansatzrohr des Vakuumofens aufgehängt war. Das Ansatzrohr, das einen konischen Schliff hatte, wurde mit einem zugeschmolzenen Glasschliff geschlossen. Der Vakuumofen wurde mittels eines Pumpenaggregats, aus einer Scheibenmolekularpumpe und einer Kapselpumpe bestehend, evakuiert. Mit einer Spannung von 2 bis 3 kV und einer Stromstärke von 30 mA wurde das Metall zum Sieden gebracht, und in 5 bis 10 Minuten erhielt man an der Aluminiumfolie eine Metallschicht von geeigneter Dicke. Durch das Anbringen der Kathode unter dem Molybdänblech wurde das betreffende Metall so vollständig wie möglich vor Verunreinigung von der Oxydkathode geschützt.

Von den Elementen Uran, Thorium, Wismut und Wolfram hatte ich reines Metallpulver. Von Elementen in metallischer Pulverform sowie auch von chemischen Verbindungen in Pulverform wurden absorbierende Schichten in folgender Weise hergestellt. Das Metall oder die chemische Verbindung wurde in einem Achatmörser gerieben, bis so feines Pulver wie möglich erhalten wurde. Dies wurde mit einer Lösung von Celluloid in Amylacetat gerührt. Einige Tropfen der Mischung wurden auf Wasser gegossen, wobei ein dünnes Celluloidhäutchen, das fein geriebene Pulver enthaltend, entstand. Noch besser war es, die Mischung auf eine Glasplatte zu gießen. Nach der Verdampfung des Amylacetats blieb auf der Glasplatte ein dünnes Celluloidhäutchen, mit dem betreffenden Pulver vermengt. Wenn das Häutchen auf der Glasplatte haftet, wird es leicht dadurch losgemacht, daß man es mit einigen Tropfen Alkohol befeuchtet. Das Häutchen wird dann zwischen Filtrierpapier gepreßt, um beim Trocknen nicht faltig zu werden.

Metallische Absorptionsschichten aus Wolfram wurden im Vakuumofen unter Verwendung von Wolframantikathode und Wolframspirale hergestellt. Infolge der starken Zerstäubung erhält man in kurzer Zeit einen Belag aus metallischem Wolfram auf einer dünnen, neben der Antikathode angebrachten Aluminiumfolie. Schließlich wurden Absorptionsschichten aus Wolframtrioxyd in der Weise hergestellt, daß ein Wolfram-

draht in der Luft verbrannt und das dabei gebildete Oxyd auf sehr dünnen Celluloidfolien aufgefangen wurde.

Bei sämtlichen früher erwähnten Untersuchungen sind Vakuumspektrographen vom Siegbahntypus benutzt worden. Bei der vorliegenden Untersuchung hat mir ein Hochvakuumspektrograph der letzten Konstruktion Professor Siegbahns zur Verfügung gestanden. Die Spaltbedeckung, die in dem Vakuumspektrographen nötig ist, um das Röntgenvakuum der Röhre von dem Vorvakuum des Spektrographen zu trennen, wird im Hochvakuumspektrographen überflüssig. Die Röntgenröhre wird hier über dem Spektrographen evakuiert, so daß Röntgenvakuum sowohl in dem Spektrographen als in der Röhre herrscht. Die Absorption der Strahlung, die eine Folge der Spaltdeckung ist, wird also hier eliminiert. Der Hochvakuumspektrograph war mit Stahlkonussen von höchster Vollendung und mit zwei Mikroskopen für die Ablesung der Präzisionsskale versehen. Die absorbierende Schicht wurde zwischen Spalt und Kristall angebracht. Als Glühkathode wurde teils Wolframspirale teils Oxydspirale benutzt. Eine Oxydkathode wurde besonders in den Fällen benutzt, wenn die absorbierende Schicht der photographischen Platte nicht Schutz genug gegen das Licht von der Wolframspirale gewährte.

Bei Untersuchungen von Absorptionsspektren hat man meistens Wolfram oder ein anderes schweres und strengflüssiges Metall als Antikathodenstoff gebraucht.

Bisweilen kann es doch vorteilhaft sein, dasselbe Element an der Antikathode wie in der absorbierenden Schicht zu benutzen. Denn im letzteren Falle wird die in das Spektrometer einfallende Strahlung dadurch charakterisiert, daß die Wellenlängen, die sich auf der kurzwelligen Seite der Absorptionsgrenze des Elements befinden, großenteils geläutert worden sind, wenn die von der Antikathode ausgehende Strahlung streifend von der Brennfläche durch den Spalt geht. Für die Röntgenstrahlung, die bei einer gewissen Tiefe in der Antikathode erregt worden ist, sind diese Wellenlängen größtenteils schon in der Antikathode selbst absorbiert worden.

Für eine und dieselbe Absorptionsschicht kann man also auf der photographischen Platte größeren Kontrast betreffs Schwärzung zwischen den auf verschiedenen Seiten der Absorptionskante liegenden Gebieten erreichen, wenn man dasselbe Element an der Antikathode wie in der absorbierenden Schicht hat, als wenn die Antikathode aus einem anderen Element als dem in der Absorptionsschicht befindlichen besteht. Eine jede der hier publizierten Absorptionsgrenzen ist unter Verwendung von

Wolframantikathoden aufgenommen, aber in den Fällen, wenn Emissionslinien nicht störend eingewirkt haben, ist sie nebenbei auch mit Benutzung desselben Elements an der Antikathode wie in der Absorptionsschicht aufgenommen.

Bei der vorliegenden Untersuchung der M-Absorptionsspektren wurde Glimmerkristall ($\log 2d = 1{,}297\,86$)* gebraucht. Die Spannung, die immer so niedrig sein muß, daß die zweite Ordnung nicht störend einwirkt, war meistens nur um 50 bis 75 % höher als die Erregungsspannung. Die Stromstärke war 25 bis 45 mA und die Expositionszeit $1^1/_2$ bis $3^1/_2$ Stunden.

Wie bei den Aufnahmen der M-Emissionsspektren** habe ich bei den Aufnahmen der M-Absorptionsspektren eine Indexmethode benutzt. An der Kassette war nämlich ein Fadenkreuz aus sehr dünnem Wolframdraht (Durchmesser 0,016 mm) angebracht, so daß beim Exponieren ein Bild des Fadenkreuzes auf der Platte erhalten wurde. Die Nullage des Fadenkreuzes wurde durch Aufnahme der $K K_\beta$-Linie bestimmt. $\lambda = 3447{,}39$ X-E.***.

Bei der Ausmessung der Spektrogramme wurde die Lage der Absorptionskanten im Verhältnis zu dem Bilde des Fadenkreuzes ermittelt. In einigen Fällen wurde die Lage der Kante auch im Verhältnis zu genau bestimmten Bezugslinien ausgemessen. Für die stärkste Absorptionskante, die M_V-Kante, wie auch für einige der M_{IV}- und M_{III}-Kanten wurde diese Auswertung im Komparator ausgeführt, während schwächere Kanten mit Zeissglasskale unter Verwendung einer Lupe gemessen wurden. Die Ergebnisse erscheinen in den Tabellen 1 bis 9. M. F. bedeutet eine

Tabelle 1. Uran.

Platte	Absorptionsgrenze	Absorbator	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X-E.
1	M_V	Oxyd	20° 30,4′	— 0,6	— 0° 14,8′	10° 7,8′	3492
18	M_V	„	20 27,4	— 0,5	— 0 12,3	10 7,5	3491
44	M_V	M. P.	19 19,9	+ 2,25	+ 0 55,5	10 7,7	3491
1	M_{IV}	Oxyd	20 30,4	— 2,95	— 1 12,8	9 38,8	3327
18	M_{IV}	„	20 27,4	— 2,85	— 1 10,3	9 38,5	3326
44	M_{IV}	M. P.	19 19,9	— 0,1	— 0 2,5	9 38,7	3327
19	M_{III}	Oxyd	16 42,4	— 0,1	— 0 2,5	8 19,9	2877
45	M_{III}	M. P.	16 44,9	— 0,2	— 0 4,9	8 20,0	2878

* A. Larsson, Experimentelle Untersuchung über die Abweichungen vom Braggschen Gesetz bei Glimmerkristallen. K. Svenska Vetenskapsakademiens Arkiv för matem., astron. och fysik. (A) **19**, Nr. 14.

** E. Lindberg, l. c.

*** Aus einer noch nicht publizierten Untersuchung hat mir Herr Lic. Phil. A. Larsson diesen Wert gefälligst mitgeteilt.

Tabelle 2. Thorium.

Platte	Absorptionsgrenze	Absorbator	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
2	M_V	Oxyd	21°45,4′	— 0,35	— 0°8,7′	10°48,3′	3722
21	M_V	M. P.	21 44,6	— 0,33	— 0 8,1	10 48,2	3722
2	M_{IV}	Oxyd	21 45,4	— 2,8	— 1 9,1	10 18,1	3551
21	M_{IV}	M. P.	21 44,6	— 2,78	— 1 8,6	10 18,0	3550
3	M_{III}	Oxyd	17 50,4	— 0,25	— 0 6,2	8 52,1	3061
22	M_{III}	M. P.	17 49,6	— 0,2	— 0 4,9	8 52,3	3062

Tabelle 3. Wismut.

Platte	Absorptionsgrenze	Absorbator	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
4	M_V	M. P.	27°50,4′	— 0,2	— 0° 4,9′	13°52,7′	4762
5	M_V	M. F.	27 52,4	— 0,3	— 0 7,4	13 52,5	4761
23	M_V	„	27 49,0	— 0,15	— 0 3,7	13 52,6	4762
5	M_{IV}	„	27 52,4	— 3,1	— 1 16,5	13 17,9	4567
23	M_{IV}	„	27 49,0	— 2,95	— 1 12,8	13 18,1	4568
24	M_{III}	„	22 39,6	— 0,1	— 0 2,5	11 18,5	3893

Tabelle 4. Blei.

Platte	Absorptionsgrenze	Absorbator	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
6	M_V	M. F.	29° 7,4′	— 0,7	— 0°17,3′	14°25,0′	4944
7	M_V	„	28 2,4	+ 1,95	+ 0 48,1	14 25,2	4945
20	M_V	„	28 54,5	— 0,15	— 0 3,7	14 25,4	4945
25	M_V	„	28 54,6	— 0,15	— 0 3,7	14 25,4	4946
26	M_V	Peroxyd	28 54,6	— 0,2	— 0 4,9	14 24,8	4942
28	M_V	„	27 44,6	+ 2,65	+ 1 5,4	14 25,0	4943
6	M_{IV}	M. F.	29 7,4	— 3,55	— 1 27,5	13 49,9	4747
7	M_{IV}	„	28 2,4	— 0,9	— 0 22,6	13 49,9	4747
28	M_{IV}	Peroxyd	27 44,6	— 0,2	— 0 4,9	13 49,8	4746
8	M_{III}	M. F.	24 2,4	— 1,45	— 0 35,8	11 43,3	4034
30	M_{III}	Peroxyd	23 29,6	— 0,15	— 0 3,7	11 42,9	4032

Tabelle 5. Thallium.

Platte	Absorptionsgrenze	Absorbator	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
9	M_V	M. F.	30°12,4′	— 0,55	— 0°13,6′	14°59,4′	5135
10	M_V	„	29 7,4	+ 2,1	+ 0 51,8	14 59,6	5136
9	M_{IV}	„	30 12,4	— 3,45	— 1 25,1	14 23,6	4936
10	M_{IV}	„	29 7,4	— 0,8	— 0 19,7	14 23,8	4937
11	M_{III}	„	24 27,4	— 0,3	— 0 7,4	14 10,0	4184

Tabelle 6. Quecksilber.

Platte	Absorptionsgrenze	Absorbator	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
15	M_V	Chlorid	31°22,4′	— 0,55	— 0°13,6′	15°34,4′	5330
16	M_V	„	30 12,4	+ 2,3	+ 0 56,8	15 34,6	5331
15	M_{IV}	„	31 22,4	— 3,35	— 1 22,7	14 59,8	5138
16	M_{IV}	„	30 12,4	— 0,5	— 0 12,3	15 0,0	5139
46	M_{III}	Sulfid	25 19,9	— 0,2	— 0 4,9	12 37,5	4340

Tabelle 7. Gold.

Platte	Absorptionsgrenze	Absorbator	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X\text{-}E.}$
12	M_V	M. F.	32° 47,4′	— 1,1	— 0° 27,1′	16° 10,1′	5529
13	M_V	„	31 22,4	+ 2,35	+ 0 58,0	16 10,2	5529
35	M_V	„	32 24,6	— 0,18	— 0 4,4	16 10,1	5529
47	M_V	„	32 24,9	— 0,2	— 0 4,9	16 10,0	5528
12	M_{IV}	„	32 47,4	— 4,0	— 1 38,7	15 34,3	5330
13	M_{IV}	„	31 22,4	— 0,55	— 0 13,6	15 34,4	5330
14	M_{III}	„	26 17,4	— 0,1	— 0 2,5	13 7,4	4508
36	M_{III}	„	26 19,6	— 0,2	— 0 4,9	13 7,3	4508

Tabelle 8. Platin.

Platte	Absorptionsgrenze	Absorbator	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X\text{-}E.}$
33	M_V	M. F.	34° 4,6′	— 1,05	— 0° 25,9′	16° 49,3′	5746
34	M_V	„	34 4,6	— 1,05	— 0 25,9	16 49,3	5746
33	M_{IV}	„	34 4,6	— 4,0	— 1 38,7	16 12,9	5544
49	M_{III}	„	27 19,7	— 0,2	— 0 4,9	13 37,4	4676

Tabelle 9. Wolfram.

Platte	Absorptionsgrenze	Absorbator	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X\text{-}E.}$
17	M_V	Oxyd	39° 41,8′	— 0,6	— 0° 14,8′	19° 43,5′	6701
37	M_V	M. P.	39 41,8	— 0,6	— 0 14,8	19 43,5	6701
38	M_V	M. F.	39 34,6	— 0,3	— 0 7,4	19 43,6	6702
39	M_V	„	39 34,6	— 0,3	— 0 7,4	19 43,6	6702
40	M_V	„	39 34,6	— 0,3	— 0 7,4	19 43,6	6702
38	M_{IV}	„	39 34,6	— 3,50	— 1 26,4	19 4,1	6487
40	M_{IV}	„	39 34,6	— 3,50	— 1 26,4	19 4,1	6487
41	M_{IV}	„	38 14,6	— 0,25	— 0 6,2	19 4,2	6487
42	M_{IV}	„	38 14,6	— 0,25	— 0 6,2	19 4,2	6487
43	M_{III}	„	31 49,9	— 0,25	— 0 6,2	15 51,8	5427
48	M_{III}	„	31 44,9	— 0,05	— 0 1,2	15 51,8	5427

reine Metallfolie oder eine reine Metallschicht auf einer dünnen Aluminiumfolie; M. P. ein Celluloidhäutchen mit metallischem Pulver vermengt. Φ bezeichnet die Lage des Index, a (in mm) ist der Abstand der Absorptionskante vom Index, mit +, wenn die Kante auf der langwelligen Seite des Index, mit —, wenn sie auf seiner kurzwelligen Seite liegt. $\Delta\varphi$ ist der Winkelwert, der dem Abstand a entspricht. — Der Radius des Spektrometers war 139,3 mm.

In den Tabellen 10 bis 12 sind die Werte von λ, $\frac{\nu}{R}$ und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ zusammengestellt. Die $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte sind in das Moseleydiagramm, Fig. 1, eingetragen.

Tabelle 10. λ-Werte der M-Absorptionsgrenzen.

	U 92	Th 90	Bi 83	Pb 82	Tl 81	Hg 80	Au 79	Pt 78	W 74
M_{III}	2877	3062	3893	4034	4184	4340	4508	4676	5427
M_{IV}	3327	3550	4568	4747	4936	5139	5330	5544	6487
M_{V}	3491	3722	4762	4945	5136	5331	5529	5746	6702

Tabelle 11. ν/R der M-Absorptionsgrenzen.

	U 92	Th 90	Bi 83	Pb 82	Tl 81	Hg 80	Au 79	Pt 78	W 74
M_{III}	316,7	297,7	234,1	225,9	217,8	210,0	202,2	194,9	167,9
M_{IV}	273,9	256,7	199,5	192,0	184,6	177,3	171,0	164,4	140,5
M_{V}	261,0	244,8	191,4	184,3	177,4	170,9	164,8	158,6	136,0

Tabelle 12. $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ der M-Absorptionsgrenzen.

	U 92	Th 90	Bi 83	Pb 82	Tl 81	Hg 80	Au 79	Pt 78	W 74
M_{III}	17,80	17,25	15,30	15,03	14,76	14,49	14,22	13,96	12,96
M_{IV}	16,55	16,02	14,12	13,86	13,59	13,32	13,08	12,82	11,85
M_{V}	16,16	15,65	13,83	13,58	13,32	13,07	12,84	12,59	11,66

Zum Vergleich mit den experimentell gefundenen Werten der M-Absorptionsgrenzen habe ich M_V, M_{IV} und M_{III} aus der L_{III}-Grenze und Emissionslinien in der L-Serie und der M-Serie berechnet.

M_V und M_{IV} sind aus den Beziehungen

$$L_{III} - L_{III}\,M_V = M_V$$
$$L_{III} - L_{III}\,M_{IV} = M_{IV}$$

gefunden worden.

Um die L_{III}-Grenze auch der Berechnung der M_{III}-Grenze zugrunde legen zu können, habe ich zuerst N_V aus der Beziehung

$$L_{III} - L_{III}\,N_V = N_V$$

berechnet und dann M_{III} aus der Beziehung

$$N_V + M_{III}\,N_V = M_{III}.$$

Bei der Berechnung habe ich den ν/R-Wert der L_{III}-Niveaus angewandt, der S. 184 in Siegbahns Spectroscopy of X-Rays angegeben ist. Die Werte der L-Emissionslinien sind aus E. Frimans* Präzisionsmessungen in der L-Serie, der Wert der $M_{III}\,N_V$-Linie meinen eigenen Messungen in der M-Serie entnommen**.

* E. Friman, Präzisionsmessungen in der L-Serie der Elemente Wolfram bis Uran, ZS. f. Phys. **39**, 813, 1926.

** Aus einer noch nicht publizierten Untersuchung hat mir Herr S. Idei den Wert der $L_{III}\,M_{IV}$-Linie der Elemente Tl bis U freundschaftlich zur Verfügung gestellt.

Tabelle 13 enthält die in dieser Weise berechneten ν/R-Werte der M_{III}, M_{IV} und M_V-Grenzen.

Tabelle 13. Berechnete ν/R-Werte.

	U 92	Th 90	Bi 83	Pb 82	Tl 81	Au 79	Pt 78	W 74
M_{III}	316,7	298,1	235,6	226,1	218,7	202,8	195,1	168,4
M_{IV}	274,4	257,1	199,7	190,9	184,0	169,3	162,4	138,2
M_V	261,5	245,4	191,7	183,3	176,9	163,1	156,5	133,6

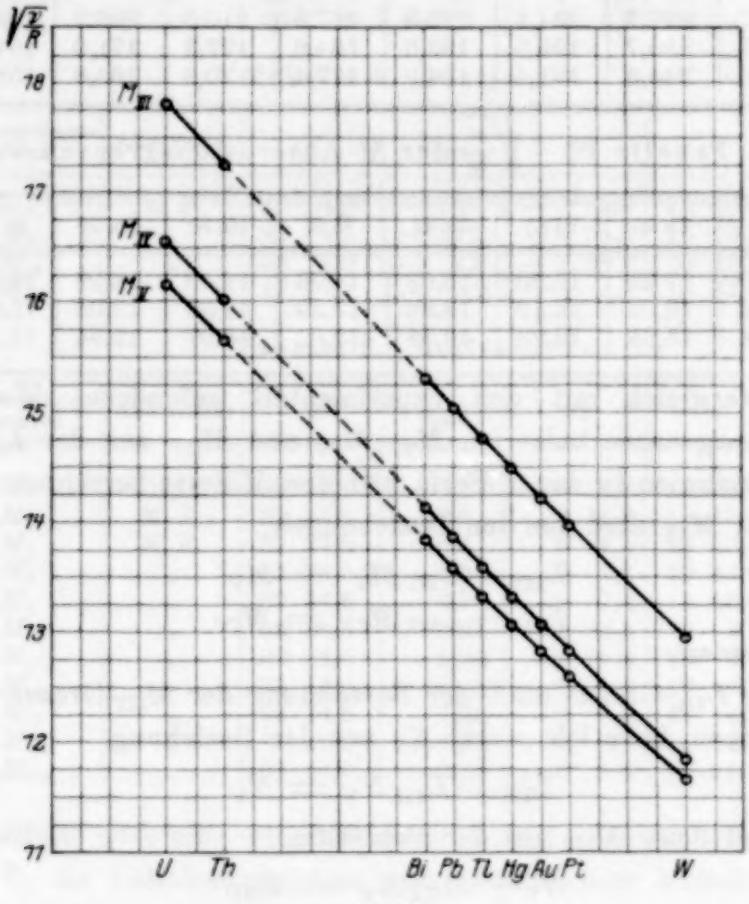


Fig. 1.

Tabelle 14 enthält die Differenz zwischen berechneten und experimentell gefundenen Werten der Grenze M_{III}, M_{IV} und M_V.

Tabelle 14.

	U 92	Th 90	Bi 83	Pb 82	Tl 81	Au 79	Pt 78	W 74
$M_{III\ ber.} - M_{III\ exp.}$	0,0	0,4	1,5	0,2	0,9	0,6	0,2	0,5
$M_{IV\ ber.} - M_{IV\ exp.}$	0,5	0,4	0,2	— 1,1	— 0,6	— 1,7	— 2,0	— 2,3
$M_{V\ ber.} - M_{V\ exp.}$	0,5	0,6	0,3	— 1,0	— 0,5	— 1,7	— 2,1	— 2,4

Aus Tabelle 14 geht die systematische Abweichung von den berechneten ν/R-Werten der M_{IV}- und M_V-Grenzen, die die experimentell gefundenen Werte aufweisen, hervor.

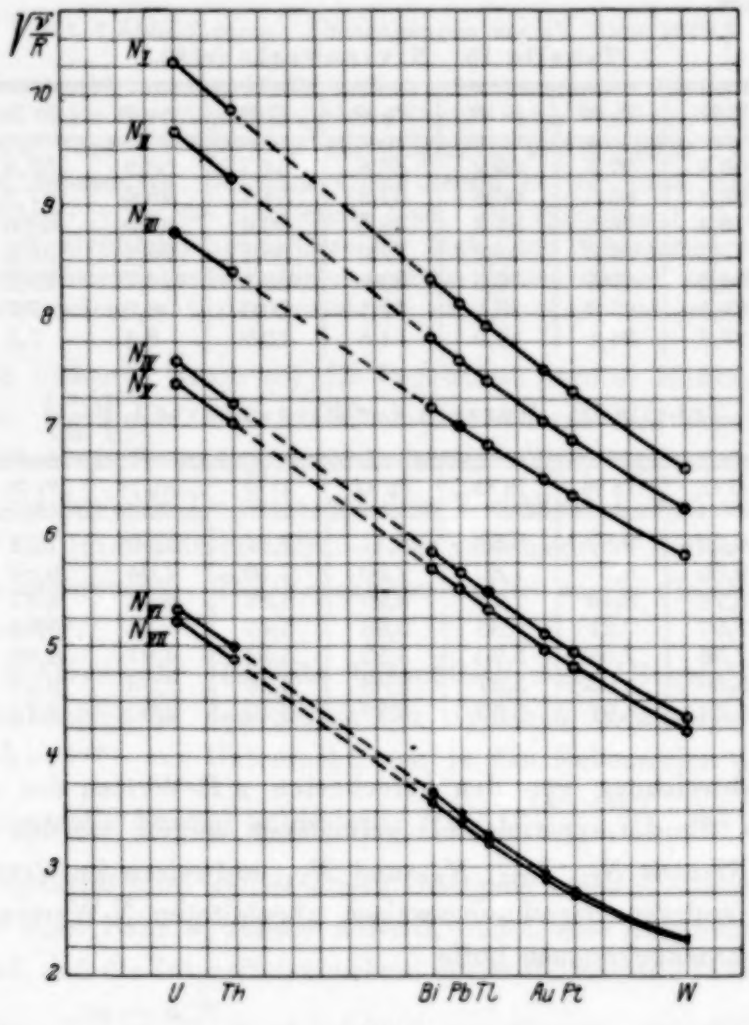


Fig. 2.

Aus meinen Messungen von M-Absorptionsspektren und M-Emissionsspektren habe ich die ν/R-Werte der N-Niveaus der Elemente Uran bis Wolfram berechnet. Die Beziehungen, aus denen diese Werte abgeleitet worden sind, sind folgende:

$$M_V - M_V N_{VII} = N_{VII}, \qquad M_V - M_V N_{III} = N_{III},$$
$$M_{IV} - M_{IV} N_{VI} = N_{VI}, \qquad M_{IV} - M_{IV} N_{II} = N_{II},$$
$$M_{III} - M_{III} N_V = N_V, \qquad M_{III} - M_{III} N_I = N_I,$$
$$M_{III} - M_{III} N_{IV} = N_{IV}.$$

Die Werte ν/R und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ der N-Niveaus sind in den Tabellen 15 und 16 zusammengestellt. Aus den $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werten ist das Moseleydiagramm (Fig. 2) aufgezeichnet.

Tabelle 15. Niveauwerte (ν/R).

	U 92	Th 90	Bi 83	Pb 82	Tl 81	Au 79	Pt 78	W 74
N_{I}	105,8	97,5	69,2	65,8	62,5	56,2	53,4	43,8
N_{II}	93,1	85,6	60,8	57,8	54,7	49,6	47,2	39,0
N_{III}	76,4	70,5	51,3	48,8	46,4	42,5	40,6	34,1
N_{IV}	57,3	52,0	34,2	32,0	30,1	26,1	24,4	19,0
N_{V}	54,2	49,5	32,5	30,6	28,5	24,7	23,2	17,9
N_{VI}	28,1	25,0	13,5	12,1	10,6	8,6	7,7	5,3
N_{VII}	27,4	24,1	12,9	11,5	10,2	8,4	7,5	5,2

Tabelle 16. Wurzeln der Niveauwerte $\left(\sqrt{\frac{\nu}{R}}\right)$.

	U 92	Th 90	Bi 83	Pb 82	Tl 81	Au 79	Pt 78	W 74
N_{I}	10,29	9,87	8,32	8,11	7,91	7,50	7,31	6,62
N_{II}	9,65	9,25	7,80	7,60	7,40	7,04	6,87	6,24
N_{III}	8,74	8,40	7,16	6,99	6,81	6,52	6,37	5,84
N_{IV}	7,57	7,21	5,85	5,66	5,49	5,11	4,94	4,36
N_{V}	7,36	7,04	5,70	5,53	5,34	4,97	4,82	4,23
N_{VI}	5,30	5,00	3,67	3,48	3,26	2,93	2,77	2,30
N_{VII}	5,23	4,91	3,59	3,39	3,19	2,90	2,74	2,28

Die Abweichung von den berechneten ν/R-Werten der M_{IV}- und M_{V}-Niveaus, die die experimentell gefundenen zeigen, werden auch die Werte der Niveaus N_{II}, N_{III}, N_{VI} und N_{VII} aufweisen im Verhältnis zu den gemäß anderen Berechnungsweisen abgeleiteten N-Werten, auf die ich später zurückzukommen hoffe.

Meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Professor Manne Siegbahn, möchte ich hier meinen herzlichsten Dank sagen für die außerordentliche instrumentelle Ausstattung, die mir zur Verfügung stand, und für die Gefälligkeit und das Interesse, das er meiner Arbeit in seinem Laboratorium stets entgegengebracht hat.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, März 1929.

Intensitätsmessungen im Heliumspektrum*.

Von **D. Burger** in Utrecht.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1929.)

Das Intensitätsverhältnis von 56 Heliumlinien ist gemessen. Unter diesen Linien war nur eine Linie der Tripletthauptserie (3889), aber viele der anderen Serien. Es zeigte sich, daß der Abfall in der Hauptserie der Singuletts größer war als der in den Nebenserien. In allen diesen Serien ist der Abfall ungefähr gleich dem, den Bongers für die Balmerserie fand. Das Verhältnis 1 : 3, das zwischen den durch ν^4 dividierten Intensitäten der Linien der Nebenserien der Singuletts und Tripletts bestehen sollte, wurde auch im großen Ganzen aufgefunden. Nur bei den schwächsten Linien fanden wir ein ein wenig kleineres Verhältnis.

Schon früher** haben wir die Ergebnisse unserer Messungen an den scheinbaren Heliumdubletts veröffentlicht, woraus sich ergab, daß hier ein Verhältnis 1 : 8 vorlag, was bedeuten sollte, daß die scheinbaren Dubletts unaufgelöste Tripletts mit dem Verhältnis 1 : 3 : 5 seien Später haben wir die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Linien des Heliumspektrums untersucht. Die Ergebnisse wollen wir in dieser Arbeit veröffentlichen***.

Theoretisches. Es gibt bekanntlich einige Regeln, welche die Intensitätsabnahme in den Serien der Spektren voraussagen. So hat Frl. Bleeker**** aus Untersuchungen in den Nebenserien der Alkalien die experimentelle Formel aufgestellt: $I = C\frac{(n-n_0)^4}{n^{12}}$, wo I die Intensität der Spektrallinie, welche einem Übergang eines Elektrons von einer Bahn n zu einer Bahn n_0 zufolge auftritt, und C eine Konstante ist. Bongers† fand, daß die Intensitätsabnahme in der Balmerserie besser durch die Formel $I = C\frac{(n-n_0)^3}{n^{12}}$ beschrieben werden könnte. Der Grenzwert der ersteren Formel für höhere Quantenzahlen ist $1/n^8$, der der letzteren $1/n^9$.

L. S. Ornstein und H. C. Burger†† haben auseinandergesetzt, daß es Gründe gebe für die Auffassung, daß die Summenregel auf die Amplitudenquadrate fiktiver Resonatoren angewendet werden muß, und daß die

* Auszug aus der Utrechter Doktordissertation.
** ZS. f. Phys. **38**, 437, 1926.
*** Vgl. D. Burger, Diss. Utrecht, 1928.
**** ZS. f. phys. Chem. **120**, 63, 1926.
† I. A. Bongers, Diss. Utrecht, 1927.
†† ZS. f. Phys. **40**, 403, 1926.

Intensitäten also durch ν^4 dividiert werden müssen, bevor man sie untereinander vergleichen kann.

Es war natürlich interessant zu untersuchen, wie die Verhältnisse im Heliumspektrum sich mit den genannten Regeln vertragen. Es gibt eben noch ein anderes Problem, das Problem des Intensitätsverhältnisses zweier übereinstimmender Linien des Singulett- und Triplettsystems. L. S. Ornstein und H. C. Burger haben die Summenregel auf den Singulett-Triplettfall extrapoliert. Wenden wir ihre Regel auf das Heliumspektrum an, so finden wir für die pd- und ps-Übergänge, wo die Aufspaltung der d- und s-Zustände unmerklich ist und die Interkombinationen vernachlässigt werden können, daß die Intensität der Singulettlinie zu den Intensitäten der zugehörigen Triplettlinien das Verhältnis $3:(1:3:5)$ aufzeigen muß. Wenn wir also einen Spektrographen mit verhältnismäßig kleiner Dispersion benutzen, so daß die Triplettlinien nicht getrennt sind, müssen wir für die Intensitäten der Singulett- und Triplettlinie das Verhältnis $1:3$ finden.

Ornstein und Burger haben diese ihre Regel an einer Heliumlinie geprüft und das Verhältnis $1:4{,}7$ gefunden. Sie meinten diese Abweichung der Tatsache zuschreiben zu müssen, daß man hier nicht die Intensitäten selbst, sondern die durch ν^4 geteilten Intensitäten vergleichen muß. Wenn man diese Korrektion anbringt, so findet man das Verhältnis $1:3{,}3$.

Es ist natürlich von höchster Bedeutung, diese Regel am Heliumspektrum zu prüfen. Wenn dieser Zusammenhang zwischen dem Singulett- und dem Triplettsystem wirklich besteht, so muß der Intensitätsabfall in zwei zusammengehörigen Serien gleich sein, wenn man die Intensitäten zuerst durch ν^4 dividiert hat.

Die Methode. Als Lichtquelle benutzten wir gewöhnliche Geisslerröhren, bei den Untersuchungen im Ultraviolett Röhren aus Quarz oder Röhren mit einem Quarzfenster oder einer Quarzkapillare.

Nach einigen vorläufigen Messungen mit einem kleinen Quarzspektrographen von Fuess benutzten wir einen großen Hilgerschen Spektrographen (E 1). Mit diesem Instrument haben wir die Methode der Variation der Spaltbreite angewendet, nur ausnahmsweise die Methode der Abschwächer. Beide Methoden sind genügend bekannt.

Unsere Standardlampe war eine Kohlenfadenlampe mit Quarzfenster. Unmittelbar nach jeder Messung wurde die Temperatur der Lampe mit einem Pyrometer gemessen und die zu dieser Temperatur gehörigen Inten-

sitäten aus einer Nomographie, die nach dem Wienschen Gesetz konstruiert worden war, abgelesen.

Die Platten sind alle mittels eines Mollschen Mikrophotometers durchgemessen.

Die aus der Schwärzung der Platte umgerechnete Intensität einer Spektrallinie muß bekanntlich durch die Empfindlichkeit der Platte für die in Frage stehende Wellenlänge geteilt werden. Die Empfindlichkeit ist gleich dem Produkt der Intensität des Lampenspektrums auf der Platte in dieser Wellenlänge und der Dispersion des Spektrographen, geteilt durch die Strahlungsintensität der Lampe für die betreffende Wellenlänge. Diese Rechnung haben wir immer graphisch ausgeführt.

In Fig. 1 sind auf einfach-logarithmischem Koordinatenpapier die Dispersion d, die Strahlungsintensität der Lampe s und die Intensität des Lampenspektrums auf der Platte i gegen die Wellenlänge aufgetragen. Wenn man nun die Ordinate der d-Kurve um den Unterschied der Ordinaten der i- und s-Kurven vermehrt, findet man die g-Kurve, die Empfindlichkeit.

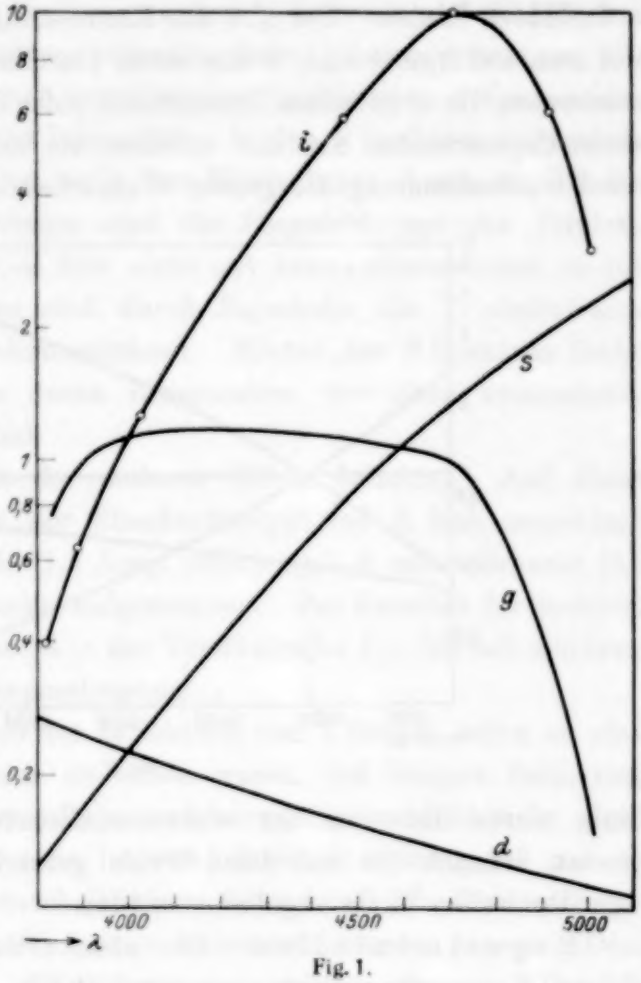


Fig. 1.

Um die für eine Linie ermittelte Intensität durch die Empfindlichkeit zu teilen, hat man nur den Abstand in der Ordinatenrichtung zwischen der Intensität und der respektiven Empfindlichkeit auf einer logarithmischen Skale abzulesen.

Um den Intensitätswert durch ν^4 zu teilen, kann man auf dieselbe Weise verfahren. In Fig. 2 ist ν^4 gegen die Wellenlänge aufgetragen, nur ist die Kurve in der Ordinatenrichtung verschoben, so daß die

Ordinate für die Wellenlänge 4026 die Einheit ist, da wir immer die Intensität und auch die durch ν^4 geteilte Intensität gleich 100 gesetzt haben, um die verschiedenen Ausmessungen besser vergleichen zu können.

Diese graphische Methode ist sehr schnell und einfach, und gemachte Fehler fallen gleich ins Auge. Darum haben wir diese Methode vor der Rechnung mit Tabellen bevorzugt.

Die auf einer Platte mit verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommenen Spektren geben alle ein Intensitätsverhältnis der sich im Spektrum befindenden Linien. Um nun das Endresultat einer Platte zu bekommen, hat man auf irgend eine Weise einen Durchschnittswert zu finden. Wir zeichneten die ermittelten Intensitäten jedes Spektrums logarithmisch auf einen Papierstreifen auf und schoben die verschiedenen Streifen so, daß die Übereinstimmung die größte Wahrscheinlichkeit aufzeigte. Für jede

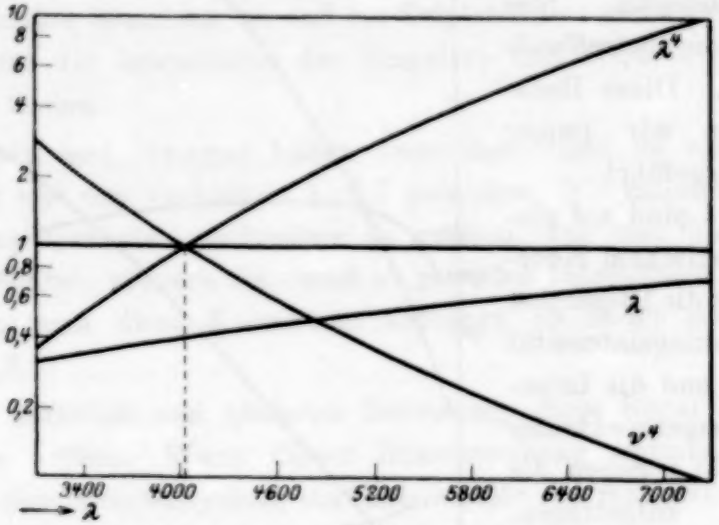


Fig. 2.

Linie wurde dann an der wahrscheinlichsten Stelle ein Merkzeichen gesetzt, wonach die auf diese Weise gefundenen Mittelwerte auf einer logarithmischen Skale abgelesen wurden.

Experimentelles. Die oben erwähnten Aufnahmen mit dem kleinen Fuessschen Spektrographen wollen wir hier nicht ausführlich mitteilen, weil die Messungen wegen des großen Intensitätsgradienten auf den kleinen Platten nicht sehr genau sein können. Später haben wir unsere Untersuchungen mit dem großen Hilgerschen Spektrographen fortgesetzt.

Die erste Serie Aufnahmen haben wir mit gläsernen Heliumröhren gemacht. Das Verhältnis der zusammengehörigen Singulett- und Triplettlinien war für die ersten Linien der Serien viel größer als 3, nahm

allmählich ab, bis es selbst weniger als 1 wurde. Wenn wir bedenken, daß die Triplettlinien immer eine kleinere Wellenlänge haben als die zugehörigen Singulettlinien, so liegt die Hypothese auf der Hand, daß die Absorption des Glases das Resultat verdunkelt.

Es wurden jetzt in dem Utrechter Laboratorium zwei Röhren ganz aus Quarz gefertigt. Das Helium wurde aus Monazitsand gewonnen. Mit jeder Röhre wurde eine Aufnahme gemacht, die in Tabelle 1 mit K und L bezeichnet worden sind. Auf der Platte K waren 9 Heliumspektren aufgenommen mit Belichtungszeiten zwischen $^1/_2$ Sekunde und 60 Minuten. Zwischen diesen Heliumspektren befanden sich 11 Lampenspektren, alle während 30 Sekunden, aber mit verschiedenen Spaltbreiten, aufgenommen. In der Tabelle findet man die Intensitäten in den 9 Spektren angegeben. Die Spektrallinien sind außer durch ihre Wellenlänge durch ein Symbol bezeichnet. In diesen Symbolen sind die Singulett- und die Triplettindizes fortgelassen, da wir es hier nicht mit Interkombinationen zu tun haben. Die Singulettniveaus sind durch Majuskeln, die Triplettniveaus durch kleine Buchstaben gekennzeichnet. Hinter den 9 Spektren findet man die „Mittelwerte", die durch Einschieben, wie oben auseinandergesetzt, gefunden worden sind.

Die Platte L war mit der anderen Röhre belichtet. Auf dieser Platte wurden 12 Spektren der Standardlampe und 8 Heliumspektren, 4 mit schwächerer (0,8 bis 1,3 Amp. prim.) und 4 mit stärkerer (5,0 bis 5,5 Amp. prim.) Stromstärke, aufgenommen. Das Resultat der Spektren mit schwächerer Stromstärke ist in der Vertikalreihe L_1, das mit stärkerer Stromstärke in Reihe L_2 hingeschrieben.

Es zeigte sich, daß nach der Belichtung von 1 Stunde schon so viele Unreinheiten in den Spektren zu sehen waren, daß längere Belichtung zwecklos erschien, weil dann die schwächeren Linien nicht mehr genau zu messen wären. Die Ursache ist wohl darin zu suchen, daß nur die Kapillare der Röhren aus durchsichtigem Quarz und die Reservoire um die Elektroden herum aus Milchquarz hergestellt worden waren. Demzufolge war es unmöglich, die Röhren ganz rein zu pumpen. Um dies zu vermeiden, haben wir uns eine Röhre aus Glas machen lassen, die mit einem Quarzfenster versehen war. Damit das aufgekittete Fenster nicht zu heiß werden sollte, war die Kapillare ziemlich weit. Die Lichtstärke war dadurch nicht groß, so daß nach einer zwölfstündigen Belichtung nicht viel mehr auf der Platte zu sehen war, als mit den früheren Röhren nach einer einstündigen Belichtung. Das aus neun Spektren zusammengestellte Resultat findet man unter M in der Tabelle. Um die Resultate

Tabelle 1.

Linie	λ	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	K	L_1	L_2	M
$2P-4S$	5048	—	—	—	—	—	—	—	780	3700	14,1	9,3	14,3	9,1
$2S-3P$	5016	—	—	205	430	1220	5400	50000	—	—	1450	500	810	255
$2P-4D$	4922	—	—	—	67	200	1230	4100	14200	—	260	179	250	146
$2p-4s$	4713	—	—	20	49	160	710	5900	—	—	158	210	—	125
$2p-4d$	4472	10,3	42	190	670	5700	—	—	—	—	1630	—	—	600
$2P-5S$	4438	—	—	—	—	—	—	—	60	280	1,04	1,74	2,1	1,72
$2P-5D$	4388	—	—	—	—	19	49	235	—	—	19,3	18,6	22,5	17,5
$2P-6S$	4169	—	—	—	—	—	—	—	10	22	0,126	0,23	—	0,49
$2P-6D$	4144	—	—	—	—	—	9,4	25	80	480	1,82	2,6	3,0	4,15
$2p-5s$	4121	—	—	—	—	11,8	28	106	540	—	10	14,4	11,8	22,5
$2p-5d$	4026	—	—	15	28	83	320	2700	—	—	100	100	100	100
$2P-7D$	4009	—	—	—	—	—	—	8,8	19,5	64	0,355	0,52	0,91	1,08
$2S-4P$	3965	—	—	6,1	16,4	38	112	630	—	—	45,5	33	48	39,5
$2P-8S$	3936	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,102
$2P-8D$	3927	—	—	—	—	—	—	—	11,7	26	0,137	0,188	—	0,375
$2s-3p$	3889	52	300	2500	—	—	—	—	—	—	10600	—	—	6400
$2p-6s$	3868	—	—	—	—	—	9,7	19	55	220	1,22	2,7	2,7	3,4
$2P-10D$	3834	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,325
$2p-6d$	3820	—	—	—	—	18	38	136	750	—	13,9	17,9	14,3	21
$2P-11D$	3806	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,170
$2P-12D$	3785	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,086
$2p-7s$	3733	—	—	—	—	—	—	—	15,2	41	0,193	0,52	0,565	1,07
$2p-7d$	3705	—	—	—	—	—	—	32	107	670	2,2	4,5	4,2	6,1
$2p-8s$	3652	—	—	—	—	—	—	—	—	17,5	0,065	0,135	—	0,405
$2p-8d$	3634	—	—	—	—	—	—	10,5	35	130	0,63	1,32	1,76	2,15
$2S-5P$	3614	—	—	—	—	—	12,6	57	178	1080	4,0	4,2	6,3	5,6
$2p-9s$	3599	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,156
$2p-9d$	3587	—	—	—	—	—	—	—	11,4	45	0,182	0,45	0,94	0,75
$2p-10s$	3563	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,040
$2p-10d$	3554	—	—	—	—	—	—	—	—	24	0,089	0,167	0,61	0,415
$2p-11s$	3537	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,029
$2p-11d$	3530	—	—	—	—	—	—	—	—	6,8	0,025	—	—	0,205
$2p-12d$	3513	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,115
$2S-6P$	3448	—	—	—	—	—	—	—	35	112	0,50	0,53	1,22	1,10

besser vergleichen zu können, ist in den letzten Vertikalreihen die Intensität der Linie 4026 immer gleich 100 angenommen worden.

Wenn wir die neun Spektren der Platte K untereinander vergleichen, so sehen wir, daß die Intensitätsverhältnisse sich regelmäßig ändern. Nehmen wir z. B. die Linien 4472 und 3889, so ist das Intensitätsverhältnis nacheinander 1 : 5, 1 : 7 und 1 : 13. Die Frage drängte sich auf, ob wir es hier mit einem Intermittenzeffekt zu tun hätten. Weil die Standardlampe mit Gleichstrom brennt, bekommen die Heliumröhren ihren Strom von einem Induktorium mit Unterbrecher. Es ist bekannt, daß eine intermittierende Belichtung eine andere Schwärzung auf der Platte geben kann wie eine kontinuierliche. Um zu untersuchen, ob es sich hier um einen solchen Effekt handelte, haben wir auf einer Platte drei Heliumspektren aufgenommen, zwei während die Röhre ihren Strom von einem Transformator bekam, der primär einen Periodenstrom von 500 Perioden und 1 Amp., und eins, während der Transformator primär einen 50 Perioden-Strom von 8,5 Amp. empfing. Weiter nahmen wir auf der Platte drei Standardlampenspektren auf. Bei der einen Aufnahme hatten wir vor dem Spalt des Spektrographen eine rotierende Scheibe mit 50 Zähnen aufgestellt, die 1000 mal in der Sekunde das Licht abblendete und durchließ. Die Form der Zähne war so gewählt, daß die Zeiten des Durchlassens und des Abblendens sehr gut mit der Lichtintermittenz der Heliumröhre übereinstimmten, wenn sich die Röhre an dem 500 Perioden-Strom befand. Dies war in einem rotierenden Spiegel einfach zu kontrollieren. Bei der zweiten Aufnahme wurde das Licht 100 mal in der Sekunde abgeblendet, bei der dritten war der Spalt kontinuierlich beleuchtet. Die Umdrehungen der rotierenden Scheibe wurden durch einen Periodenzähler kontrolliert. Da wir bei all diesen Aufnahmen Abschwächer auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet hatten, konnten wir aus jedem der Spektren eine Schwärzungskurve zusammenstellen. Diese Kurven ergaben nur einen sehr geringen Unterschied. Die Ursache der gefundenen Abweichung konnte also kein Intermittenzeffekt sein.

Um zu erfahren, ob das Intensitätsverhältnis der Linien von den Zuständen, unter welchen das Spektrum erregt ist, abhängt, haben wir schon früher, wie oben erwähnt, die zwei Aufnahmen L_1 und L_2 gemacht. Noch einmal haben wir auf einer Platte vier Spektren mit schwächerer Stromstärke (primär 1 Amp.) und vier mit größerer (primär 5 Amp.) aufgenommen. Die benutzte Röhre war eine gläserne. Das war bei dieser Aufnahme durchaus erlaubt, da wir hier nur Linien mit großer Wellenlänge aufnahmen. Während der Standardlampenaufnahme stand

Tabelle 2.

Linie	λ	N_1	N_2	Qc	Rc	Qa	Ra	Qk	Rk
$2S-3P$	5016	600	1100	685	730	—	98	1450	590
$2P-4D$	4922	130	200	147	171	—	27	159	22,5
$2p-4s$	4713	130	137	142	131	124	191	77	43
$2p-4d$	4472	1050	1330	1010	1350	1380	1030	770	1090
$2P-5D$	4388	12,2	20	3,85	16,3	—	—	45	—
$2P-6D$	4144	—	—	—	—	—	—	7,7	—
$2p-5s$	4121	10,9	24,5	—	5,15	—	—	2,5	—
$2p-5d$	4026	100	100	100	100	100	100	100	100
$2S-4P$	3965	36	56	43,5	49,5	—	6,6	82	38
$2s-3p$	3889	4250	4250	6600	5500	16700	6500	3700	3100
$2p-6d$	3820	22	23,5	7,1	22	—	—	17,3	54

die rotierende Scheibe vor dem Spalt des Spektrographen. Das Resultat dieser Messungen findet man in Tabelle 2. Unter N_1 sind die Mittelwerte der Intensitäten der Spektren mit schwächerer, unter N_2 die der Intensitäten mit größerer Stromstärke notiert.

Um zu prüfen, ob das Licht in der Nähe der Anode, in der Nähe der Kathode und das in der Kapillare der Röhre dasselbe Verhältnis hat, haben wir auf jeder von zwei Platten, Q und R, vier Spektren des

Tabelle 3.

Linie	λ	Intensität in den Spektren					Mittelwert	
		K	L	M	S	P	I	I/ν^4
$2P-3S$	7281	—	—	—	—	162	162	1700
$2p-3s$	7066	—	—	—	—	3300	3300	30500
$2P-3D$	6678	—	—	—	—	2450	2450	18000
$2p-3d$	5876	—	—	—	—	21000	21000	95000
$2P-4S$	5048	14,1	11,1	9,1	—	—	11,4	29
$2S-3P$	5016	1450	610	255	—	—	610	1500
$2P-4D$	4922	260	210	146	—	—	200	460
$2p-4s$	4713	158	225	125	—	—	167	320
$2p-4d$	4472	1630	—	600	—	—	990	1500
$2P-5S$	4438	1,04	1,8	1,72	—	—	1,46	2,15
$2P-5D$	4388	19,3	19,6	17,5	—	—	18,8	26
$2P-6S$	4169	0,126	0,25	0,49	—	0,32	0,265	0,30
$2P-6D$	4144	1,82	2,65	4,15	—	2,70	2,70	3,0
$2p-5s$	4121	10	12,6	22,5	—	8,7	12,5	13,5
$2p-5d$	4026	100	100	100	—	—	100	100
$2P-7D$	4009	0,355	0,66	1,08	—	—	0,64	0,62
$2S-4P$	3965	45,5	38	39,5	—	—	41	38,5
$2P-8S$	3936	—	—	0,102	0,0315	—	0,034	0,031
$2P-8D$	3927	0,137	0,20	0,375	0,37	—	0,25	0,23
$2s-3p$	3889	10600	—	6400	—	—	8200	7200
$2P-9S$	3878	—	—	—	0,102	—	0,11	0,095
$2P-9D$	3872	—	—	—	0,21	—	0,265	0,225
$2p-6s$	3868	1,22	2,7	3,4	—	—	2,25	1,95

Tabelle 3. Fortsetzung.

Linie	λ	Intensität in den Spektren					Mittelwert	
		K	L	M	S	P	I	I/ν^4
$2P-10D$	3834	—	—	0,325	0,064	—	0,062	0,0505
$2p-6d$	3820	13,9	15,5	21	—	12,2	16,5	13,5
$2P-11S$	3809	—	—	—	0,052	—	0,056	0,045
$2P-11D$	3806	—	—	0,170	0,0190	—	0,0186	0,0148
$2P-12S$	3787	—	—	—	0,0036	—	0,0038	0,0030
$2P-12D$	3785	—	—	0,086	0,012	—	0,012	0,0094
$2P-13D$	3769	—	—	—	0,0070	—	0,0069	0,0054
$2P-14D$	3756	—	—	—	0,0031	—	0,0030	0,0023
$2p-7s$	3733	0,193	0,53	1,07	0,41	—	0,46	0,34
$2p-7d$	3705	2,2	4,3	6,1	—	—	3,9	2,85
$2p-8s$	3652	0,065	0,143	0,405	0,15	—	0,154	0,105
$2p-8d$	3634	0,63	1,45	2,15	2,3	—	1,46	0,98
$2S-5P$	3614	4,0	5,0	5,6	—	—	4,8	3,1
$2p-9s$	3599	—	—	0,156	0,050	—	0,054	0,034
$2p-9d$	3587	0,182	0,64	0,75	0,68	—	0,49	0,31
$2p-10s$	3563	—	—	0,040	0,0192	—	0,0205	0,0125
$2p-10d$	3554	0,089	0,34	0,415	0,225	—	0,23	0,14
$2p-11s$	3537	—	—	0,029	0,0105	—	0,0112	0,0067
$2p-11d$	3530	0,025	—	0,205	0,083	—	0,076	0,045
$2p-12s$	3517	—	—	—	0,0073	—	0,0078	0,0045
$2p-12d$	3513	—	—	0,115	0,0375	—	0,036	0,021
$2p-13s$	3502	—	—	—	0,00495	—	0,0053	0,0030
$2p-13d$	3499	—	—	—	0,0174	—	0,017	0,0096
$2p-14d$	3488	—	—	—	0,0098	—	0,0096	0,0054
$2p-15d$	3479	—	—	—	0,00595	—	0,0059	0,00325
$2p-16d$	3472	—	—	—	0,0049	—	0,0048	0,0026
$2p-17d$	3466	—	—	—	0,0035	—	0,00345	0,0019
$2S-6P$	3448	0,50	0,77	1,10	2,8	—	0,74	0,40
$2S-7P$	3355	—	—	—	0,59	—	0,156	0,074
$2S-8P$	3297	—	—	—	0,16	—	0,042	0,019
$2S-9P$	3258	—	—	—	0,056	—	0,0148	0,0064
$2S-10P$	3231	—	—	—	0,0215	—	0,0057	0,00235
$2S-11P$	3211	—	—	—	0,0064	—	0,0017	0,00069

Kathodenlichtes, drei des Anodenlichtes und vier der Kapillare aufgenommen. Die Resultate findet man in der Tabelle 2, für das Licht der Kapillare unter Qc und Rc, für das Licht der Kathode unter Qk und Rk und für das der Anode unter Qa und Ra.

Aus der Tabelle 2 sehen wir, daß zwischen dem Lichte der verschiedenen Röhrenteile kein großer Unterschied besteht. Ob der Farbenunterschied, den unser Auge zu sehen glaubt, reell ist oder nicht, ist so nicht zu entscheiden. Vielleicht haben hier die auf den Platten nicht aufgenommene gelbe Linie und die roten Linien einen merkbaren Einfluß.

Alle Zahlenreihen der Tabelle zeigen keinen großen Unterschied. Zwei unter fast gleichen Bedingungen aufgenommene Spektren können gleich große Abweichungen untereinander haben. Jetzt ist im Utrechter

Laboratorium gefunden, daß während der Entladung der Röhre sich das Verhältnis der Intensitäten der Linien ändert. Hieraus ist der Unterschied zwischen den Spektren der Platte *K* zu erklären. Da die neun Spektren mit längeren Belichtungszeiten nacheinander aufgenommen worden sind, hat sich dieser Effekt als ein systematischer Fehler bemerkbar gemacht.

Um auch die roten Linien mit in Betracht zu ziehen, haben wir eine Aufnahme auf einer Illford Special Rapid Panchromatic Plate, backed, gemacht. Da diese Platte in dem Gebiet der Linie 7281 einen ganz großen Empfindlichkeitsgradienten hat, war die Genauigkeit nicht sehr groß. Später haben wir diese Messungen mit einer Special Plate Infrared Sensitive, made by Research Laboratory, Eastman Kodak Company, Rochester, N. Y., wiederholt. Neben dieser Platte haben wir in der Kassette eine Illford Rapid Chromatic Plate, backed, aufgestellt. Diese zweite Platte diente dazu, die gelbe Linie und die roten Linien mit schon gemessenen Linien vergleichen zu können. Die kontinuierlichen Spektren der Standardlampe waren zu gleicher Zeit auf beiden Platten aufgenommen und machten eine Vergleichung der Intensitäten möglich. Das Resultat findet man in der Tabelle 3 unter *P*.

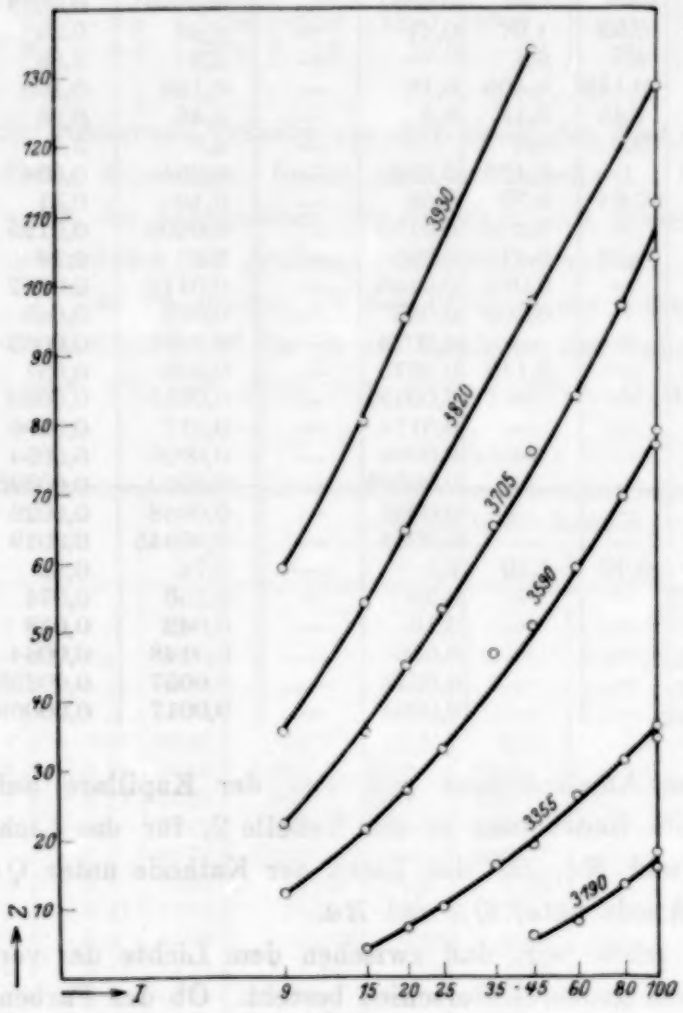


Fig. 3.

Inzwischen war es gelungen, eine Röhre zusammenzustellen, mit der wir auch „höhere" Linien wahrzunehmen vermochten. Die beiden

Reservoire um die Elektronen herum waren aus Glas, dazwischen war mittels AgCl eine Kapillare aus Quarz eingekittet. Mit dieser Röhre ist es gelungen, bis zu der 15ten Linie der diffusen Serie des Triplettsystems vorzudringen. Die Schwärzungskurven dieser Platte sind in Fig. 3 gezeichnet. Wie man sieht, ist das Gefälle der Kurven nicht das gleiche, sondern steigt mit wachsendem ν. Dadurch ist es nicht möglich, die Kurven zu einer Schwärzungskurve „einzuschieben". Jede Linie mußte also auf ihrer eigenen Kurve abgelesen werden. Auf diese Weise findet man die Intensität der Linien in Prozenten der Intensität des

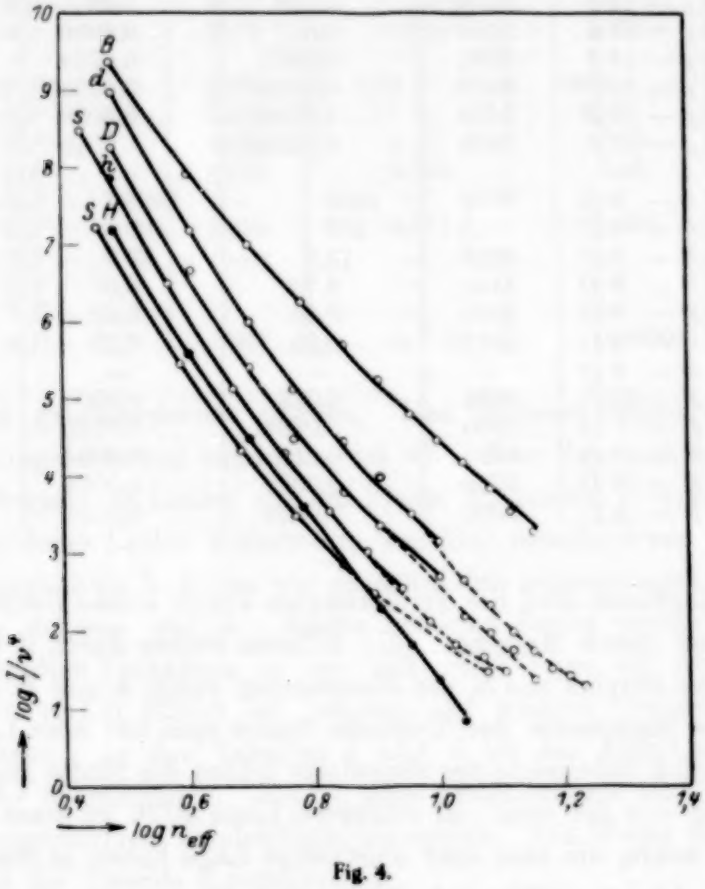


Fig. 4.

Standardlampenspektrums für diese Wellenlänge, und man hat diesen Wert nur noch mit der Strahlungsintensität der Lampe für diese Wellenlänge zu multiplizieren.

Man findet das Resultat dieser Platte unter S in Tabelle 3 neben den Resultaten der Platten K, L, M und P. Die Mittelwerte der Intensitäten dieser fünf Platten findet man unter I, und diese Werte durch ν^4 dividiert in der letzten Vertikalreihe. In Fig. 4 sind diese Werte logarithmisch gegen den Logarithmus der effektiven Quantenzahl aufgetragen.

Tabelle 4. Diffuse Serie.

Linie		λ	I	I/ν^4	Verhältnis
Triplettsystem	$2p - 3d$	5876	21000	95000	—
	$2p - 4d$	4472	990	1500	—
	$2p - 5d$	4026	100	100	—
	$2p - 6d$	3820	16,5	13,5	—
	$2p - 7d$	3705	3,9	2,85	—
	$2p - 8d$	2634	1,46	0,98	—
	$2p - 9d$	3587	0,49	0,31	—
	$2p - 10d$	3554	0,23	0,14	—
	$2p - 11d$	3530	0,076	0,045	—
	$2p - 12d$	3513	0,036	0,021	—
	$2p - 13d$	3499	0,017	0,0096	—
	$2p - 14d$	3488	0,0096	0,0054	—
	$2p - 15d$	3479	0,0059	0,00325	—
	$2p - 16d$	3472	0,0048	0,0026	—
	$2p - 17d$	3466	0,00345	0,0019	—
Singulettsystem	$2P - 3D$	6678	2450	1800	1 : 5,3
	$2P - 4D$	4922	200	460	1 : 3,3
	$2P - 5D$	4388	18,8	26	1 : 3,8
	$2P - 6D$	4144	2,70	3,0	1 : 4,5
	$2P - 7D$	4009	0,64	0,62	1 : 4,6
	$2P - 8D$	3927	0,25	0,23	1 : 4,25
	$2P - 9D$	—	—	—	—
	$2P - 10D$	3834	0,062	0,0505	1 : 2,8
	$2P - 11D$	3806	0,0186	0,0148	1 : 3,05
	$2P - 12D$	3785	0,012	0,0094	1 : 2,25
	$2P - 13D$	3769	0,0069	0,0054	1 : 1,8
	$2P - 14D$	3756	0,0030	0,0023	1 : 2,35

In diesem Diagramm sind die Triplettserien durch kleine Buchstaben, die Singulettserien durch Majuskeln, die diffusen Serien durch d und D, die scharfen Serien durch s und S, die Hauptserien durch h und H angegeben

Von der Hauptserie der Tripletts findet man nur eine Linie 3889. Von der scharfen Nebenserie der Singuletts fehlen die fünfte Linie (4024), da diese nicht von der sehr viel stärkeren Linie 4026 zu trennen ist, die siebente und achte, die eine sehr ungünstige Lage haben in der Nähe der sehr starken Linien 3889 und 3820, und die neunte, da diese Linie immer zu stark wahrgenommen wird, weil sie mit der verbotenen Linie $2s - 3d$ (3809,09) zusammenfällt.

Das Intensitätsgefälle in der Hauptserie der Tripletts ist wie immer steiler als bei den anderen Serien. Der Abfall in diesen vier Serien stimmt sehr gut mit dem Abfall, den Bongers* für die Balmerserie fand, überein. Die Kurve der Balmerserie ist in die Figur eingezeichnet

* I. A. Bongers, Diss. Utrecht, 1927.

Tabelle 5. Scharfe Serie.

Linie		λ	I	I/r^4	Verhältnis
Triplettsystem	$2p - 3s$	7066	3300	30500	—
	$2p - 4s$	4713	167	320	—
	$2p - 5s$	4121	12,5	13,5	—
	$2p - 6s$	3868	2,25	1,95	—
	$2p - 7s$	3733	0,46	0,34	—
	$2p - 8s$	3652	0,154	0,105	—
	$2p - 9s$	3599	0,054	0,034	—
	$2p - 10s$	3563	0,0205	0,0125	—
	$2p - 11s$	3537	0,0112	0,0067	—
	$2p - 12s$	3517	0,0078	0,0045	—
	$2p - 13s$	3502	0,0053	0,0030	—
Singulettsystem	$2P - 3S$	7281	162	1700	1 : 18
	$2P - 4S$	5048	11,4	29	1 : 11
	$2P - 5S$	4438	1,46	2,15	1 : 6,3
	$2P - 6S$	4169	0,265	0,30	1 : 6,5
	$2P - 7S$	—	—	—	—
	$2P - 8S$	3936	0,034	0,031	1 : 3,4
	$2P - 9S$	—	—	—	—
	$2P - 10S$	—	—	—	—
	$2P - 11S$	—	—	—	—
	$2P - 12S$	3787	0,0038	0,0030	1 : 1,5

und mit B gekennzeichnet worden. Daß mehrere Serien in der Figur eine Richtungsänderung aufzeigen, ist wohl dem Umstand zu verdanken, daß die schwächsten Linien nur auf Platte S standen, während die Intensität der anderen Linien Mittelwerte von fünf verschiedenen Platten sind.

Das Verhältnis 1 : 3, das wir zwischen den zusammengehörigen Linien der beiden diffusen und der beiden scharfen Serien erwarteten, stimmt gut, nur ist dies Verhältnis in den höheren Termen ein wenig zu klein. Ob das ein reeller Effekt ist, können nur weitere Untersuchungen ans Licht bringen. In den Tabellen 4 und 5 ist der Abfall in diesen vier Serien mehr übersichtlich. Hinter jeder Singulettlinie ist das Verhältnis zu der dazugehörigen Triplettlinie angegeben. Die Werte der Tabellen 4 und 5 sind der Tabelle 3 entnommen.

Zur Frage der Aufbaumöglichkeit der Elemente in Sternen.

Von **R. d'E. Atkinson** und **F. G. Houtermans** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 19. März 1929.)

Die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Proton in einen Atomkern eindringt, wird nach der Methode von Gamow berechnet. Dabei zeigt sich, daß unter den Temperatur- und Dichteverhältnissen im Innern der Sterne die Eindringung von Protonen, nicht aber von α-Teilchen, in leichtere Elemente genügend häufig vorkommt, um dort einen Aufbau dieser Elemente wahrscheinlich erscheinen zu lassen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Energieentwicklung der Sterne aus den Massendefekten der Elemente zu erklären, wobei die Annahme von Sechserstößen für den He-Aufbau vermieden wird. Hieran schließen sich einige weitere hypothetische Betrachtungen über den Aufbau der schwereren Elemente.

Vor kurzem hat Gamow* gezeigt, daß positiv geladene Teilchen auch dann in Atomkerne einzudringen vermögen, wenn ihre Energie nach klassischen Begriffen nicht dazu hinreicht, also kleiner ist als die zu überwindende Potentialschwelle. Gleichzeitig hat v. Laue** auf die Möglichkeit des Aufbaues von Elementen entsprechend der Nernstschen Hypothese als Konsequenz der Gamowschen Auffassung der α-Radioaktivität hingewiesen. Da dieser Gedanke für die kosmische Physik von großer Bedeutung sein könnte, bei seiner Anwendung aber auf beträchtliche Schwierigkeiten stößt, möchten wir im folgenden die Möglichkeit derartiger Aufbauprozesse etwas näher diskutieren.

Um eine rohe Orientierung über die Verhältnisse im Innern der Sterne zu gewinnen, wollen wir einige ungefähre Zahlenangaben zusammenstellen. Unter der Annahme thermodynamischen Gleichgewichts ergeben sich nach Eddington*** Temperaturen von der Größenordnung 10^7, und zwar in keinem Falle mehr als $4 \cdot 10^7$ Grad, im Mittelpunkt eines Sternes; die Dichte dort kann ziemlich verschiedene Werte annehmen, kann aber für unseren Zweck mit $10\,\mathrm{g/cm^3}$ angesetzt werden. Unter diesen Umständen sind die leichteren Elemente vollkommen, die schwersten wohl bis auf die L-Schale ionisiert; wegen der zahlreichen freien Elektronen ist das mittlere Molekulargewicht etwa 2 bis 3. Von der Gesamtmasse könnte bei den „frühen" Sternen vielleicht 10 % aus Wasserstoff bestehen.

---

* G. Gamow, ZS. f. Phys. **52**, 510, 1928.

** M. v. Laue, ebenda **52**, 726, 1928; vgl. auch J. Kudar, ebenda **53**, 166, 1929.

*** A. S. Eddington, The Internal Constitution of the Stars. Cambridge 1926.

Bei einer Temperatur von $4 \cdot 10^7$ ist der Bruchteil der Heliumkerne, die die Energie eines langsamen α-Teilchens haben, ungefähr 10^{-540}; an eine direkte Umkehrung des α-Zerfalls infolge von Temperaturbewegung ist also nicht zu denken, gleichgültig, wie groß die Wahrscheinlichkeit des Prozesses an sich sein mag. Sehen wir aber von einer direkten Umkehrung ab, so bleibt noch die Möglichkeit, daß sehr viel langsamere Teilchen, deren Häufigkeit viel größer ist, irgend einen Aufbau bewirken könnten.

Die Zerfallskonstante eines radioaktiven Elements, das α-Strahlen der Geschwindigkeit v emittiert, ist gegeben durch einen Ausdruck der Form

$$\lambda = A \cdot e^{-f(v)}. \tag{1}$$

Die physikalische Bedeutung von A, das die Dimension $\sec^{-1}$ hat, ist bis auf einen Zahlenfaktor die Zahl der Stöße des Teilchens pro Sekunde an die Innenwand des „Potentialtopfes", und die e-Funktion bedeutet die Durchlässigkeit der Wand pro Stoß*. A wird von der Größenordnung v/s sein, wo s der Radius des inneren Gebiets positiver kinetischer Energie ist. Die für Eindringung einzusetzende Stoßzahl ist im wesentlichen durch die Größe v/A gegeben, wo A die freie Weglänge des Kernes in einem aus He-Kernen bestehenden Gase bedeutet. Der Faktor A für den Aufbau wird dann gegenüber dem für den Zerfall im Verhältnis s/A verkleinert; für Sternverhältnisse bedeutet das eine Reaktionsgeschwindigkeit des Aufbaues, die etwa 10^{12}mal kleiner ist als die des Zerfalls**. Hieraus sieht man, daß das neugebildete Atom sich im allgemeinen irgendwie umgestalten muß, am wahrscheinlichsten wohl durch einen mit Ausstrahlung verbundenen Übergang, wenn es nicht sofort einfach wieder zerfallen soll; auf die Rolle, die solche Prozesse zu spielen hätten, kommen wir im folgenden zurück.

Wir wollen nun gleich die Eindringungswahrscheinlichkeit nicht für He-Kerne, sondern für Protonen betrachten, denn, wie sich zeigen wird, ist nur für diese die Überwindung der Potentialschwelle bei Sterntemperaturen praktisch möglich. Unter der Annahme eines Coulombschen Abstoßungspotentials mit einem überlagerten kubischen Anziehungsglied, also

$$U = \frac{Ze^2}{r} - \frac{a}{r^3}, \tag{2}$$

* M. v. Laue, l. c. S. 729, 732.

** J. Kudar (l. c.) gibt an, daß die Wahrscheinlichkeit der Eindringung „pro Stoß" gegeben sei durch die Zerfallskonstante λ des entsprechenden Zerfalls. Dies ist dimensionsmäßig unrichtig. Kudar meint damit wohl die Gleichheit des durch die e-Funktion bestimmten Faktors, abgesehen von dem Vorfaktor, der durch die Stoßzahl gegeben ist.

erhält man nach Gamow* genähert

$$W_1 = e^{-\gamma \cdot \frac{Z}{v} J(y)},$$

wo für Protonen

$$\gamma = \frac{8\pi e^2}{h}, \quad J(y) = \int \sqrt{\frac{1}{\varrho} - \frac{y^2}{\varrho^3} - 1}\, d\varrho, \quad y = \frac{m \cdot r_m}{2\sqrt{3}} \cdot \frac{v^2}{Ze^2} \tag{3}$$

ist und r_m den Radius beim Potentialmaximum bedeutet. Das Integral ist über den ganzen Bereich zu nehmen, wo der Integrand reell ist. Ist nun die kinetische Energie des Teilchens klein gegen das Potentialmaximum, so wird $I(y) \approx \frac{\pi}{2}$ und wir erhalten

$$W_1 = e^{-\frac{4\pi e^2}{h} \cdot \frac{Z}{v}}, \tag{4}$$

also einen Ausdruck, der nicht weiter von r_m abhängt; a fortiori spielt dann der Potentialverlauf innerhalb von r_m keine Rolle. Denselben Ausdruck erhalten wir für kleine v-Werte aus der Formel

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= A \cdot e^{-2k(2u - \sin 2u)} \\ k &= \frac{2\pi Ze^2}{hv}, \qquad \cos^2 u = \frac{mv^2 r_0}{2Ze^2} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

die in anderen Arbeiten** verwendet worden ist, wobei der Potentialabfall im Kerninnern durch ein senkrechtes Abschneiden des Coulombpotentials bei $r = r_0$ schematisiert wurde. Da wir uns im folgenden nur mit solchen Fällen zu beschäftigen haben, in denen der Einfluß der Veränderlichkeit von $I(y)$ durchaus unwesentlich ist, sind unsere Resultate offenbar von bestimmten Annahmen über den Potentialverlauf im Kerninnern weitgehend unabhängig.

Berechnen wir nun die Wahrscheinlichkeitskonstante dafür, daß ein Proton in einen Kern eindringt. Zu diesem Zwecke müssen wir W_1 mit der Zahl der Zusammenstöße pro Sekunde multiplizieren, die zwischen Protonen von der Geschwindigkeit v und einem Kern stattfinden. Dabei stellt es sich heraus, daß wegen der exponentiellen Abhängigkeit des W_1 von $1/v$ keineswegs die häufigst vorkommenden Geschwindigkeiten der Maxwellschen Verteilung, andererseits aber auch nicht die extrem hohen Geschwindigkeiten (die noch immer zu selten vorkommen) die wesentliche Rolle spielen können. Setzen wir

$$v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \text{und} \quad v = \xi \cdot v_0, \tag{6}$$

* G. Gamow, l. c.

** G. Gamow und F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **52**, 496, 1928; vgl. auch eine demnächst in dieser Zeitschrift erscheinende Arbeit der Verfasser.

so wird die Zahl der Zusammenstöße mit Geschwindigkeiten zwischen $v_0\xi$ und $v_0(\xi + d\xi)$, $A_\xi d\xi$ ungefähr*

$$A_\xi d\xi = 4\sqrt{\pi}\, N\sigma^2 v_0 \cdot \xi \cdot \xi^2 \cdot e^{-\xi^2} d\xi, \tag{7}$$

wo σ der effektive Stoßradius des Kernes und N die Gesamtzahl der Protonen pro Kubikzentimeter ist. Multiplizieren wir diesen Ausdruck mit $W_1(\xi)$, so erhalten wir für die der Zerfallskonstante analoge „Eindringungskonstante"

$$\lambda = 4\sqrt{\pi}\, v_0 N\sigma^2 \int_0^\infty \xi^3 e^{-\xi^2} \cdot e^{-\frac{\beta}{\xi}} d\xi, \quad \left(\beta = \frac{4\pi^2 e^2}{h} \cdot \frac{Z}{v_0}\right). \tag{8}$$

Um das Integral auszurechnen, führen wir zunächst eine partielle Integration durch, die

$$\lambda = 2\sqrt{\pi}\, v_0 N\sigma^2 \int_0^\infty e^{-\xi^2 - \frac{\beta}{\xi}} (\beta + 2\xi)\, d\xi \tag{9}$$

liefert; da nun die Anzahl A aller möglichen Stöße pro Sekunde durch

$$A = \int_0^\infty A_\xi d\xi = 4\sqrt{\pi}\, N\sigma^2 v_0 \int \xi^3 e^{-\xi^2} d\xi = 2\sqrt{\pi}\, N\sigma^2 v_0 \tag{10}$$

gegeben ist, können wir (9) in der Form

$$\lambda = A \cdot \overline{W}, \quad \tau = \frac{1}{\lambda} \tag{11}$$

schreiben, wo $\overline{W_1}$, die „mittlere Wahrscheinlichkeit des Eindringens pro Stoß", gegegeben wird durch

$$\overline{W_1} = \int_0^\infty e^{-\xi^2 - \frac{\beta}{\xi}} (\beta + 2\xi)\, d\xi. \tag{12}$$

Dieser Integrand hat ein scharfes Maximum und verschwindet fast vollkommen schon bei ziemlich geringen Abweichungen des ξ von dem Optimalwert; es liegt also nahe, den Exponenten in der Nähe des Maximums zu entwickeln. Setzen wir

$$\xi = \xi + u, \quad \xi = \left(\frac{\beta}{2}\right)^{1/3} \tag{13}$$

und entwickeln wir $\dfrac{\beta}{\xi + u}$ bis zur zweiten Potenz in u, so erhalten wir

$$\overline{W_1} = e^{-3\xi^2}\left[\frac{2\xi}{\sqrt{3}}(\xi^2 + 1)\int_{-\sqrt{3}\xi}^\infty e^{-w^2} dw + \frac{1}{3}\int_0^\infty e^{-w} dw - \frac{1}{3}\int_0^{3\xi^2} e^{-w} dw\right]. \tag{14}$$

* Von einer Korrektur wegen der Relativgeschwindigkeit zwischen Kernen und Protonen wurde abgesehen, da die für unsere Betrachtung in Frage kommenden Geschwindigkeiten ziemlich weit oberhalb des Maximums der Maxwellverteilung liegen und die Protonenmassen klein sind.

Da nun (außer bei He) ξ im folgenden niemals kleiner als 3 wird, können wir in den Integrationsgrenzen $\sqrt{3}\,\xi$ bzw. $3\,\xi^2$ durch ∞ ersetzen und bekommen schließlich

$$\overline{W}_1 = 2\,\xi\,\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,(\xi^2+1)\,e^{-3\,\xi^2}. \tag{15}$$

$$\xi = \left(\frac{2\,\pi^2 e^2 Z}{h\,v_0}\right)^{1/3}. \tag{16}$$

Wir wollen diese Formel anwenden, um die Wahrscheinlichkeit auszurechnen, daß ein Proton in einen schweren Kern, etwa Blei, eindringt. Da es sich herausstellen wird, daß der Prozeß praktisch gar nicht vorkommt, wollen wir die Annahmen möglichst günstig gestalten, um die Seltenheit einwandfrei darzustellen. Zunächst betrachten wir also den Einfluß der noch nicht ionisierten Schalen. Diese können sicher nicht stärker auf das Z wirken, als daß sie $Z-n$ an Stelle von Z setzen, wenn n ihre Anzahl ist. Nehmen wir also etwa $Z = 72$. Wenn wir dann eine Temperatur von ungefähr $6 \cdot 10^7$ annehmen, also eine sicher etwas zu hohe, bekommen wir $\beta = 1000$. Hieraus ergibt sich

$$\overline{W}_1 = 10^{-79}.$$

Die Zahl der Protonen können wir höchstens mit $10^{25}\,\mathrm{cm}^{-3}$ einsetzen und den Kernradius mit etwa $10^{-12}\,\mathrm{cm}$; da $v_0 = 10^8\,\mathrm{cm/sec}$ ist, wird die Eindringungswahrscheinlichkeit $\overline{W}_1$ für ein Bleiatom immer noch $3 \cdot 10^{-69}$. Mit anderen Worten, das Bleiatom hat, soweit es sich um Protoneneindringung handelt, eine wahrscheinliche Lebensdauer von wenigstens 10^{61} Jahren. Man kann also sagen, daß Aufbauprozesse mit schweren Atomen infolge von Temperaturbewegung der Protonen nicht in Betracht kommen.

Wir wollen jetzt für die leichtesten Elemente und die Temperatur $4 \cdot 10^7$ die Eindringungswahrscheinlichkeit $\overline{W}_1$ pro Stoß berechnen. Da die Kernradien dieser Atome erheblich unter 10^{-12} liegen dürften, sind wir noch immer in dem Bereich, wo $I(y)$ von $\pi/2$ nicht merklich abweicht, also $\overline{W}$ von r_m unabhängig ist. Doch würde sich, selbst wenn dies nicht exakt gälte, nur der Wert von $\overline{W}$ erhöhen.

Nach dem Impulssatz wird nun eine nicht mehr zu vernachlässigende Energie auf den Kern als ganzen übertragen, was die für Eindringung maßgebende Geschwindigkeit herabsetzt. Nach Einsetzen der Temperatur bekommen wir also aus (8)

$$\beta = 16{,}842 \cdot \sqrt{\frac{M+1}{M}} \cdot Z,$$

wo M das Atomgewicht des Kernes vor dem Stoß ist. Mit diesem Werte sind die Größen $\overline{W_1}$ in Spalte 2 der Tabelle berechnet worden; die Abhängigkeit vom Atomgewicht ist im Falle des Be zum Ausdruck gebracht.

Tabelle 1.

Element	Eindringungswahrscheinlichkeit $\overline{W_1}$ pro Stoß	Lebensdauer bezüglich Protoneneindringung τ
2 He 4	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$	8 sec
3 Li 6	$9{,}7 \cdot 10^{-11}$	37 min
3 Li 7	$10{,}6 \cdot 10^{-11}$	34 min
(4 Be 6	$4{,}1 \cdot 10^{-13}$	6,3 Tage)
(4 Be 7	$5{,}1 \cdot 10^{-13}$	4,9 „)
(4 Be 8	$5{,}8 \cdot 10^{-13}$	4,3 „)
4 Be 9	$6{,}5 \cdot 10^{-13}$	3,9 „
(4 Be 10	$7{,}1 \cdot 10^{-13}$	3,6 „)
(4 Be 11	$7{,}6 \cdot 10^{-13}$	3,5 „)
5 B 10	$5{,}0 \cdot 10^{-15}$	1,4 Jahre
5 B 11	$5{,}4 \cdot 10^{-15}$	1,3 „
6 C 12	$6{,}2 \cdot 10^{-17}$	110 „
7 N 14	$8{,}4 \cdot 10^{-19}$	8 200 „
8 O 16	$1{,}5 \cdot 10^{-20}$	470 000 „
9 F 19	$3{,}1 \cdot 10^{-22}$	$2{,}3 \cdot 10^{7}$ „
10 Ne 20	$6{,}7 \cdot 10^{-24}$	$1{,}0 \cdot 10^{9}$ „

In Spalte 3 sind die Werte für die mittlere Lebensdauer der verschiedenen Atomsorten hinsichtlich des Eindringungsaktes eingetragen, die man unter der Annahme von $1 \cdot 10^{23}$ Protonen pro cm^3 und einem (konstanten) Stoßradius von $4 \cdot 10^{-13}$ cm aus der Formel (11) gewinnt; da die hohe Dichte im Sternmittelpunkt zum Teil durch eine größere Häufigkeit der schwereren Elemente dort verursacht werden könnte, haben wir eine etwas kleinere Zahl für N eingesetzt, als aus dem in der Einleitung gesagten unmittelbar folgen würde. Man sieht, daß es sich für die leichtesten Elemente trotzdem um recht kurze Zeiten handelt, daß aber die Lebensdauer sehr rasch mit der Ordnungszahl anwächst.

Für α-Teilchen ist γ* wegen der doppelten Ladung zweimal, und bei gleicher Temperatur v_0 halb so groß wie für Protonen**. Der Exponent $3\xi^2$ in der Formel (15) für $\overline{W_1}$ muß demnach mit etwa 2,5 multipliziert

* Formel (3).

** Die Tatsache, daß die Eindringung für Protonen so viel leichter zu sein scheint als für α-Teilchen, berechtigt zu der Hoffnung, Umwandlungsversuche mit Protonen experimentell erfolgreich in Angriff zu nehmen. Diesbezügliche Experimente sind in Aussicht genommen.

werden. Schon für Li ist dann die Eindringung von α-Teilchen äußerst unwahrscheinlich, zumal deren Dichte wohl wesentlich kleiner ist als die der Protonen. Über einen etwaigen He–He-Aufbau möchten wir nichts bestimmtes aussagen, da uns das hier gebrauchte Modell dafür kaum zulässig scheint.

Wir müssen uns jetzt fragen, was passiert, wenn ein Proton in einen Kern eingedrungen ist. Zunächst hat es sicherlich nicht genau die für einen Eigenwert im Kerninnern passende Energie. Doch möchten wir uns hier auf den Standpunkt stellen, daß diese Tatsache nicht für die Eindringungswahrscheinlichkeit selbst, wohl aber für die Zeitdauer, bis das Teilchen wieder herausfliegt, maßgebend ist*. Diese Zeit ist nicht ganz leicht abzuschätzen, kann aber selbst im ungünstigsten Falle kaum kürzer sein als etwa $\frac{2s}{v} = 10^{-20}$ sec. Damit das Teilchen im Kern verbleibt, ist es nötig, daß der Überschuß zwischen Teilchenenergie und Eigenwertenergie auf irgend einem Wege abgeführt wird. Bei den von Gamow betrachteten Zertrümmerungsprozessen mit α-Teilchen geschieht diese Energiedissipation durch das herausfliegende Proton. In unserem Falle ist am ehesten an Energieabgabe durch Ausstrahlung zu denken. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Gebilde ausstrahlt, ehe das Teilchen einmal den Kern durchlaufen hat, kann man vielleicht mit $\frac{T_d}{T_s + T_d}$ ansetzen, wo T_d die Zeit $2s/v$, T_s die Halbwertszeit für die zu emittierende Strahlung ist. Wenn diese Wahrscheinlichkeit nicht viel kleiner als 1 ist, dürfte die Aufbaumöglichkeit nicht wesentlich durch die Tatsache beeinträchtigt werden, daß die Teilchenenergie nicht mit einem Eigenwert übereinstimmt.

Nun wissen wir aber, welche Frequenzen für diese Strahlung in Frage kämen; sie sind durch die Massendefekte der neugebildeten Atome gegeben. Wenigstens bei den auf der Erde vorkommenden Isotopen wären die zugehörigen Frequenzen von der Größenordnung 10^{21}. Für optische Frequenzen von etwa $5 \cdot 10^{14}$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit etwa $6 \cdot 10\,\mathrm{sec}^{-1}$; wenn eine korrespondenzmäßige Abschätzung für unseren Fall erlaubt ist, müßte die Übergangswahrscheinlichkeit proportional ν^2 sein, also etwa von der Größenordnung $2{,}5 \cdot 10^{20}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Demnach wäre eine Verankerung durch Strahlung durchaus wahrscheinlich. Freilich

* Über gewisse hierbei auftretende Resonanzerscheinungen und ihren Zusammenhang mit Eindringungswahrscheinlichkeit und Zerfallskonstante vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von Gamow und den Verfassern.

beruht diese Abschätzung auf der Annahme, daß es sich in solchen Fällen um eine Dipolstrahlung handelt; da scheinbar, wenigstens bei den schweren Atomen, Kernstrahlungen vorkommen, die sehr lange Abklingungszeiten haben, ist diese Annahme nicht ohne weiteres berechtigt. Wir können also nicht sagen, wieviel von den hier berechneten Eindringungsprozessen tatsächlich eine merkliche Wahrscheinlichkeit haben, einen Aufbau zu bewirken. Es dürfte nur ziemlich sicher sein, daß, wenn eine Strahlung stattfindet, das Teilchen fest verankert wird; denn es ist sehr unwahrscheinlich, daß seine Energie nachher noch positiv sein sollte, also daß der Eigenwert gerade in das äußerst schmale Intervall zwischen Translationsenergie vor dem Stoß und Nullniveau fällt.

Da nun die Wahrscheinlichkeit des Aufbaues nach der Eindringung, die wir W_2 nennen wollen, noch unübersehbare Faktoren enthält, sind die Größen τ in der Tabelle nur untere Grenzen für die Lebensdauer. Wenn wir aber annehmen dürfen, daß jedenfalls in einigen Fällen die richtige Größenordnung für die tatsächliche Lebensdauer daraus zu entnehmen ist, lassen sich einige weitere Betrachtungen hier anknüpfen, die vielleicht zu astrophysikalisch interessanten Konsequenzen führen könnten.

Nimmt man nämlich an, daß unter den geschilderten Bedingungen auch freie Elektronen bei Kernstößen in den Kernverband aufgenommen werden*, so können sich allmählich vier Protonen und zwei Elektronen in einem Kern ansammeln und dort unter Energieabgabe zu einem α-Teilchen vereinigen. Damit fiele aber wohl eine der Hauptschwierigkeiten weg, die bisher der Heranziehung der Wasserstoff-Heliumumwandlung zur Erklärung der Energieentwicklung in den Sternen entgegenstand. Denn die sonst unvermeidliche Annahme von Sechserstößen, die alle bisherigen Hypothesen in dieser Richtung unmöglich machte, würde hierdurch unnötig. Die verschiedenen Bestandteile des α-Teilchens werden jetzt nacheinander eingefangen und bleiben innerhalb der Potentialwand eingesperrt, bis die nötige Anzahl sich zusammengefunden hat; daß sie dann, dauernd in einem Raume von Kerndimensionen zusammengehalten, eine erhebliche Wahrscheinlichkeit haben werden, sich zu einem α-Teilchen zu vereinigen, darf wohl ohne weiteres angenommen werden. Doch ist es vielleicht möglich, daß längere Zeit vergeht, bis dieser Umwandlungsprozeß wirklich eintritt.

* G. Beck (ZS. f. Phys. **50**, 548, 1928) hat gezeigt, daß bei zunehmender Anzahl der positiven Kernbestandteile weitere Elektronenniveaus im Kerninnern besetzt werden können.

Durch diesen allmählichen Aufbau würde wohl ungefähr die dem Packungseffekt entsprechende Energie ausgestrahlt, die Entstehung von freiem Helium aber wäre noch nicht ermöglicht. Wenn also ein Stern nur wenig He oder andere leichte Elemente enthält, so wäre unserem Prozeß durch Verarmung derselben bald ein Ende gesetzt. Nun ist es aber sehr gut möglich, daß eine Reihe von Aufbauprozessen das Isotop Be 8 liefert, dessen Kern genau aus zwei α-Teilchen bestehen würde. Dieses Isotop kommt auf der Erde nicht vor und dürfte wohl instabil sein. Damit wäre die Nachlieferung des Heliums gesichert, der Prozeß würde sich, vielleicht sogar unter ständiger Vermehrung des Heliums, also auch der Energieentwicklung, beliebig wiederholen, solange genügend Wasserstoff vorhanden ist. Wenn wir nun annehmen, daß die Aufbaumöglichkeit W_2 nicht sehr von 1 verschieden ist, wird dieser ganze Prozeß so schnell vor sich gehen können, daß die volle Wärmeentwicklung eines Sternes unter Umständen hierdurch allein versorgt werden könnte. Wenn z. B. der Aufbau nur innerhalb einer Kugel vom Radius $6 \cdot 10^9$ cm um den Sternmittelpunkt vorkommen kann und im ganzen 10^{35} erg/sec liefern muß, müssen etwa $10^{5,7}$ erg/cm^3/sec freigemacht werden; da für jedes aufgebaute He-Atom etwa $10^{-4,3}$ erg frei werden, brauchen wir etwa 10^{10} Aufbauakte pro Sekunde und Kubikzentimeter; es ist klar, daß die Partialdrucke der leichtesten Atome so groß sein können, daß diese Zahl ohne weiteres zu erreichen ist. Denn selbst dann, wenn der Aufbauweg einmal bis zum Bor steigen muß, haben wir

$$\lambda_B \cdot N_B = 10^{10},$$

wo N_B die Anzahl der B-Atome pro Kubikzentimeter ist, also

$$N = 5 \cdot 10^{17} \text{ Atome/cm}^3,$$

was eine ziemlich kleine Dichte darstellt.

Vergleichen wir nun unsere Resultate mit den von Eddington aus rein astrophysikalischen Gründen ausgesprochenen Forderungen*. Er hält es für durchaus möglich, wenn auch mit den angenommenen Lebensdauern der Sterne nur etwas knapp vereinbar, die Wasserstoff-Heliumumwandlung als hauptsächliche Quelle der stellaren Energie anzusehen**. Er vermutet auch***, daß bei einer Temperatur von etwa $4 \cdot 10^7$ Grad

* L. c. vgl. das Kapitel The source of stellar energy, S. 289.

** Für unsere Betrachtungen nimmt in energetischer Hinsicht der He-Aufbau keine Sonderstellung ein; der Aufbau eines jeden beständigen Elements aus dem vorhergehenden liefert ungefähr dieselbe Energie, wie aus den Massendefekten ersichtlich ist.

*** L. c. S. 179, 299.

irgend eine neue Energiequelle in Tätigkeit tritt, deren Ergiebigkeit sehr schnell mit der Temperatur anwächst, was für den hier betrachteten Prozeß ohne weiteres zutrifft. Er bemerkt ferner, daß unter solchen Umständen „Überstabilität", d. h. Pulsation des Sternes mit immer zunehmender Amplitude auftreten müßte; zur Behebung dieser Schwierigkeit nimmt er an*, daß im Verlauf des Umwandlungsvorganges eine von Druck und Temperatur unabhängige zeitliche Verzögerung vorhanden ist. Auch diese Annahme dürfte, wie oben erwähnt, mit dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus der Heliumentstehung ohne Schwierigkeiten vereinbar sein.

Wenn wir aber einige der größten physikalischen Schwierigkeiten beseitigt zu haben glauben, die der Annahme der He-Bildung als Energiequelle der Sterne im Wege standen, so haben wir mehrere astrophysikalische Paradoxa**, die mit dieser Annahme verknüpft sind, überhaupt nicht berührt. Wir möchten gar nicht die Möglichkeit ausschließen, daß die wirkliche Energiequelle die vollkommene Vernichtung der Materie ist. Beide Alternativen führen zu gewissen Widersprüchen. die durch rein physikalische Betrachtungen wohl kaum zu beheben sind.

Freilich bleibt es nach wie vor — auch rein physikalisch — völlig rätselhaft, wie das Auftreten bzw. der Aufbau schwerer, insbesondere der radioaktiven Elemente zustande kommt, wenn man von einer Maxwellschen Verteilung ausgeht. Denn dafür bietet auch der hier betrachtete Protonenaufbau bei den genannten Temperaturen keinerlei hinreichende Möglichkeit. Als Ausweg aus der Schwierigkeit käme aber vielleicht in Betracht, daß wir es ja nicht mit einer genauen Maxwellschen Verteilung zu tun haben. Durch Comptonprozesse der bei der Protonenverankerung entstehenden Strahlung oder durch den spontanen Zerfall leichter instabiler Elemente könnten nämlich ganz schnelle Teilchen entstehen, die auch in schwerere Kerne eindringen könnten, sodaß ein allmählicher Aufbau auch der schwersten Elemente auf diesem Wege denkbar wäre. Es ist aber sehr schwer abzuschätzen, ob ein derartiger Prozeß genügend häufig vorkommen könnte, um dieses Ziel tatsächlich zu erreichen.

Zum Schlusse möchten wir Herrn G. Gamow für zahlreiche Diskussionen, durch die wir sehr gefördert wurden, auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, März 1929.

* L. c. S. 202, 300.
** Eddington, S. 297, 306.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Dahlem.)

Dichte und Kaltverformung.

Von **M. Masima** und **G. Sachs** in Berlin-Dahlem.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1929.)

Abnahme der Dichte von Messingkristallen durch Dehnen im Gebiet verwickelter Gleitvorgänge. — Verschiedenartige Veränderungen beim Anlassen. — Zusammenhang mit inneren Spannungen, Erholung und Rekristallisation.

Durch Versuche an einzelnen Kristallen von Messing wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit* infolge von Kaltverformung und Anlassen mit der Anwesenheit und Beseitigung von Inhomogenitäten (inneren Spannungen)** im Kristallgitter zusammenhängen. Dagegen ergab sich keinerlei Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaftsänderungen (Verfestigung und Entfestigung).

Die im folgenden mitgeteilten Versuche über die Dichteänderungen*** einiger Messingkristalle (Tab. 1 und 2) führten insofern zu einem ähnlichen Ergebnis, als auch die Dichte ausschlaggebend von Nebenerscheinungen der Kristallgleitung abhängt, welche für den Verfestigungsvorgang von geringer Bedeutung sind. Nur ein sich beim Anlassen einschiebender Effekt (Dichteerniedrigung) läßt auf einen Zusammenhang mit der Kristallerholung schließen.

Wie Fig. 1 und Tabelle 1 zeigen, treten nachweisbare Veränderungen der Dichte nur in einem durch besonders verwickelte Gleitvorgänge gekennzeichneten Dehnungsstadium auf. Wenn nämlich durch das einfache Gleiten auf einem Gleitsystem und die damit verbundenen Orientierungsänderungen ein zweites geometrisch gleichberechtigt wird oder — wie man sagt — die Symmetrale erreicht wird (angedeutet durch ↓ in Fig. 1), geht die weitere Verformung zunächst so vor sich, daß das erste Gleitsystem mit etwa 85 %, das zweite mit 15 % daran beteiligt ist****. Je

---

* M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **51**, 321—327, 1928.

** G. Sachs und H. Shoji, ebenda **45**, 776—796, 1927.

*** Über Dichteänderung einzelner Kristalle durch Verformung liegen bisher einige Versuche von H. O'Neill, J. Iron Steel Inst. **109**, 93—108, 1924, I und G. Sachs u. H. Shoji, a. a. O., vor, die aber keine durchsichtigen Effekte ergaben. Weitere Literatur über Dichte und Verformung siehe H. O'Neill, J. Inst. Metals **39**, 63—66, 1928 und G. Sachs, Mech. Technologie der Metalle, S. 176—177. Leipzig 1925.

**** Eine eingehende Untersuchung hierüber von Frhrn. v. Göler und G. Sachs ist in Drucklegung.

Tabelle 1.

Dichteänderung von Messingkristallen beim Dehnen.

Bezeichnung der Probe	Last kg	Querschnitt* f mm²	Querschnittsverhältnis f/f_0	Temperatur °C	Gewicht in Luft g	Gewicht in Wasser g	Dichte gemessen	Dichte bezogen auf 19° C	Bemerkungen
Ms 72 : N 2 a	0	75,0	1,000	20,5	37,0779	32,7536	8,5743	8,5725	Symmetrale bei $f/f_0 = 0{,}696$
	240	65,7	0,880	20,5	78	532	737	719	
	280	63,3	842	20,8	74	532	744	722	
	400	60,3	803	20,8	73	531	742	720	
	500	57,0	760	19,1	69	518	724	723	
	580	54,2	723	18,9	68	515	721	722	
	660	52,2	697	18,2	68	509	709	719	
	760	50,1	669	18,7	67	508	709	714	
	860	48,3	643	20,0	66	513	720	708	
	960	46,1	613	20,2	66	511	716	702	
	1060	44,0	584	20,2	61	505	713	700	
	1100	42,4	563	19,1	52	490	699	(699)	2. Gleitsyst. u. Einschn.
	1060	38,3	510	18,4	26	462	689	(696)	3. Gleitsyst. u. Einschn.
Ms 72 : N 2 b	0	74,8	1,000	19,6	38,0769	33,6329	8,5681	8,5674	Symmetrale bei $f/f_0 = 0{,}696$
	220	72,2	0,970	21,0	767	337	702	78	
	235	66,7	880	20,2	766	333	699	79	
	280	63,0	843	16,6	764	308	651	78	
	400	58,8	785	16,3	761	303	645	75	
	500	56,0	749	18,1	760	311	663	74	
	580	53,6	716	18,7	758	312	668	72	
	660	51,5	690	19,3	758	312	668	65	
	760	49,3	654	20,0	754	308	667	55	
	860	47,1	630	19,6	749	301	662	55	
	960	44,9	600	19,6	644	207	659	52	
	1075	42,4	567	19,6	630	193	656	(49)	2. Gleitsystem und Einschnürung
	1055	40,8	545	19,2	569	136	650	(48)	
Ms 85 : 11 b	0	75,9	1,000	19,5	53,2808	47,1769	8,7289	8,7282	Symmetrale bei $f/f_0 = 0{,}870$
	300	71,0	0,935	19,2	2808	1767	87	84	
	400	67,4	891	18,9	2794	1753	85	87	
	600	64,0	844	18,6	2762	1718	75	80	
	600	64,0	844	18,9	37,7254	33,4035	89	90	Stab verkürzt: zu korrigieren um $-0{,}0010$
	700	63,0	829	18,7	7254	4032	82	86	
	800	61,8	814	19,3	7251	4032	88	82	
	900	59,2	780	19,1	7242	4020	80	79	
	925	57,4	757	18,3	7226	4000	68	77	
	950	55,2	726	17,4	7177	3952	58	75	2. Gleitsystem
	970	53,7	707	17,6	7124	3907	64	80	
	990	52,7	693	17,0	7090	3875	59	81	
	1010	51,9	682	19,0	7061	3858	77	77	
	1035	50,4	662	18,9	7010	3811	73	75	
	1060	49,0	647	17,9	6949	3752	63	75	
	1075	47,4	624	16,8	6927	3728	54	78	

* Querschnitt als Mittelwert über ganze Versuchslänge genommen.

höher der Zinkgehalt, desto länger hält dieser mit einer strengen kubischen Symmetrie unvereinbare Zustand an. Dann übernimmt das zweite Gleit-

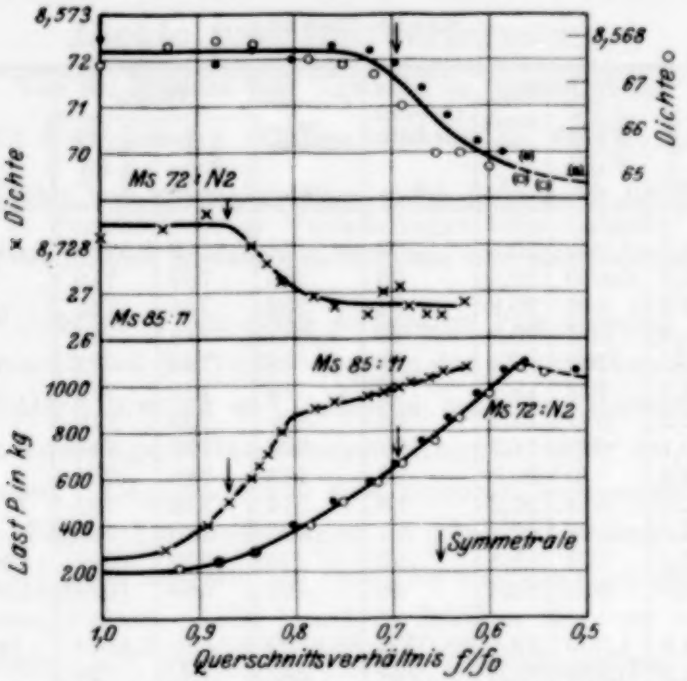


Fig. 1. Dichteänderung und Laständerung von Messingkristallen beim Dehnen.

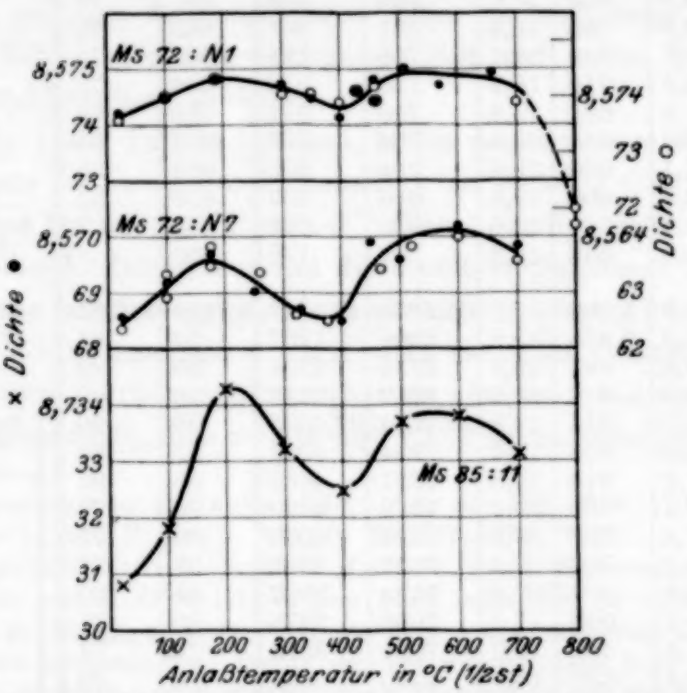


Fig. 2. Dichteänderung gedehnter Messingkristalle beim Anlassen.

system die weitere Verformung, was in den Lastkurven (Fig. 1) eine scharfe Richtungsänderung zur Folge hat. Die Dichteänderungen be-

schränken sich nun nach Fig. 1 hauptsächlich auf das Gebiet nach Überschreitung der Symmetralen bis zum vollständigen Einsetzen der zweiten Gleitung. Zu Beginn und im weiteren Verlauf der Dehnung gehen etwaige Veränderungen nicht über die Fehlergrenze der Versuche hinaus (im Mittel $\sim \pm 0{,}0002 = \pm 0{,}002\,\%$).

Der Gesamteffekt beträgt nach Fig. 1 etwa 0,03 %. In Wirklichkeit ist er ungefähr doppelt so groß, da von den gedehnten Kristallstücken rund die Hälfte als Einspannung diente. Diese Teile wurden vor den Versuchen in einem Gesenk gestaucht und blieben daher weiterhin unverändert. Beim Versuch am Kristall mit 85 % Cu (Ms 85 : 11) mußten die Köpfe im Verlauf des Versuches abgeschnitten werden, da die Probe für die Dichtemessungen zu groß wurde.

Tabelle 2.

Dichteänderung gedehnter Messingkristalle beim Anlassen.

Bezeichnung der Probe		Glühtemperatur ($^1/_2$ st) °C	Temperatur °C	Gewicht in Luft g	Gewicht in Wasser g	Dichte gemessen	Dichte bezogen auf 19° C		Bemerkungen
Ms 85 : 11	a	19	20,0	13,9670	12,5312	8,7376	8,7364	8,7308	Mittel aus 2 Proben, da sehr klein. Gedehnt bis Querschnittsverhältnis $f/f_0 = 0{,}624$ (3. Gleitsystem)
	b	19	18,2	20,3509	18,1809	242	252		
	a	100	20,2	13,9670	12,5316	392	378	8,7318	
	b	100	17,7	20,3510	18,1810	242	257		
	a	200	19,2	13,9665	12,5312	400	398	8,7343	
	b	200	19,6	20,3504	18,1818	294	287		
	a	300	17,5	13,9643	12,5285	358	376	8,7332	
	b	300	18,7	20,3450	18,1768	284	288		
	a	400	19,6	13,9580	12,5233	379	372	8,7325	
	b	400	19,6	20,3241	18,1583	284	277		
	a	500	18,4	13,9539	12,5197	383	390	8,7337	
	b	500	20,0	20,3180	18,1532	295	283		
	a	600	16,8	13,9501	12,5160	366	391	8,7338	
	b	600	17,3	20,3142	18,1490	264	284		
	a	700	15,8	13,9406	12,5073	347	382	8,7331	
	b	700	16,2	20,3042	18,1397	247	279		
Ms 72 : N 1 a		—	18,6	36,7169	32,5971	8,5737	8,5742		$f/f_0 = 0{,}651$ (1. System)
		100	17,5	7169	32,5966	27	45		
		185	19,2	7087	32,5905	50	48		
		300	16,6	7071	32,5876	20	47		
		350	16,5	6959	32,5775	16	44		
		400	19,1	6934	32,5766	42	41		
		430	17,6	6856	32,5691	30	46		
		460	17,6	6750	32,5596	27	44		
		460	20,6	5415	32,4437	68	48		Messung wiederholt
		510	19,0	1795	32,1230	50	50		
		570	18,7	0808	32,0355	43	47		
		660	16,8	0278	31,9878	25	49		

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Bezeichnung der Probe	Glühtemperatur ($^1/_2$ st) °C	Temperatur °C	Gewicht in Luft g	Gewicht in Wasser g	Dichte gemessen	Dichte bezogen auf 19° C	Bemerkungen
Ms 72 : N 1 b	20	17,4	35,9791	31,9444	8,5718	8,5736	$f/f_0 = 0{,}651$
	100	17,6	9791	9447	723	740	
	185	19,5	9676	9358	749	743	
	300	16,6	9662	9328	713	740	
	350	16,7	9554	9233	714	740	
	400	18.9	9535	9228	738	739	
	430	17,5	9470	9163	723	741	
	460	20,3	9344	9067	754	739	
	460	17,8	4435	4718	728	742	Messung wiederholt
	580	17,8	2796	3270	728	743	
	700	19,9	1404	2051	750	739	
	800	17,6	0747	1446	699	717	
	800	18,1	0746	1450	709	720	
Ms 72 : N 7 a	—	21,0	29,5340	26,2509	8,5710	8,5686	$f/f_0 = 0{,}490$ (2. System)
	100	20,0	5339	2506	704	692	
	175	19,4	5337	2503	702	697	
	250	20,2	4986	2194	704	690	
	330	20,0	4702	1941	699	687	
	400	19,6	4446	1712	692	685	
	450	19,6	4106	1418	707	699	
	500	19,2	3463	0846	698	696	
	600	19,0	2012	25,9566	702	702	
	700	18,6	0945	8620	693	698	
Ms 72 : N 7 b	—	19,2	25,4837	22,6709	8,5645	8,5643	$f/f_0 = 0{,}470$
	100	19,1	4837	6711	51	49	
	200	19,5	4826	6706	64	58	
	200	19,2	4826	6703	56	54	Messung wiederholt
	260	20,0	3487	5524	66	54	
	320	19,8	3148	5221	56	46	
	380	19,8	2864	4970	55	45	
	465	19.6	2135	4328	61	54	
	520	19,3	1528	3792	62	58	
	600	18,4	0897	3232	54	60	
	700	18,6	0456	2841	50	55	

Durch Anlassen wird die Dichte entsprechend Fig. 2 und Tabelle 2 in höchst eigentümlicher Weise verändert. Betont sei zunächst, daß der allgemeine Verlauf dieser Dichteänderungen in einer Anzahl mehr oder weniger genauer Versuchsreihen übereinstimmend zu erkennen war. Die Größe der Effekte ist jedoch in starkem Maße davon abhängig, ob der Kristall nur bis zum ersten Wechsel des Gleitsystems, also bis zu den Knickstellen in den Lastkurven Fig. 3, oder in das Gebiet zweiter Gleitung hinein, bzw. noch weiter, gedehnt wird. Während nach einer solchen weitgetriebenen Verformung, wie z. B. beim Kristall N 7 in Fig. 2, im

Verlauf der Dichtekurve ausgesprochene Veränderungen wahrnehmbar sind, gehen diese nach einer Gleitung, die sich wie beim Kristall N 2 vorwiegend auf das erste Gleitsystem beschränkte, kaum über die Fehlergrenze der Versuche hinaus.

Übereinstimmend lassen aber die Kurven in Fig. 2 erkennen: 1. eine Dichteerhöhung bei Anlaßtemperaturen bis 200°, 2. eine Verringerung bis etwa 400° und 3. wieder einen ziemlich schroffen Anstieg oberhalb 400°. Bei weiterer Temperatursteigerung ändert sich die Dichte zunächst nicht merklich, von 700° ab verringert sie sich aber stark. Dies dürfte jedoch auf die Verdampfung von Zink zurückzuführen und damit für die vorliegende Untersuchung unwesentlich sein. Im ganzen tritt also danach

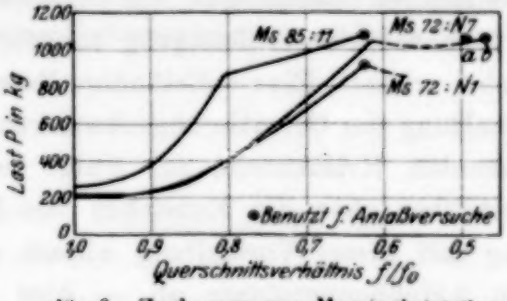


Fig. 3. Zugkurven von Messingkristallen.

durch Glühen, wie zu erwarten war, eine Dichteerhöhung ein. Im Höchstfalle betrug sie rund 0,04 %. Die durch Dehnen bewirkte Dichteabnahme ($\sim$ 0,06 %) wird also durch das Glühen nur zum Teil beseitigt.

Bei niedrigen Anlaßtemperaturen — etwa bis 300° — verringert sich auch schnell der erhöhte elektrische Widerstand gedehnter Kristalle*, sowie auch die eigentümliche Polarität des Gleitwiderstandes**. Die Verfestigung wird dagegen nicht merklich berührt. Zur Erklärung dieser Anlaßeffekte wurde die Beseitigung innerer Spannungen angenommen, die bei Messing nach Anlassen auf 300° größtenteils verschwinden***. Da die Dichteeffekte durch plastisches Dehnen etwa 1—2 Größenordnungen kleiner sind als die reversiblen Dichteänderungen durch elastische Beanspruchung, sind sie als Folge innerer Spannungen denkbar. Es muß aber betont werden, daß bisher eine wirklich befriedigende Vorstellung von der Natur dieser inneren Spannungen nicht erreicht ist.

Der Anstieg der Dichte oberhalb 400° fällt, wie durch Ätzung nachgewiesen wurde, mit dem Entstehen neuer Kristalle, das ist der

---

* M. Masima und G. Sachs, a. a. O.

** G. Sachs und H. Shoji, a. a. O.

*** G. Masing, ZS. f. Metallkde. **16**, 257—264, 301—307, 1924.

Rekristallisation, zusammen. Der vorangehende Dichteabfall geht in einem Temperaturgebiet vor sich, das dadurch ausgezeichnet ist, daß dort schon Rückgang der Verfestigung eintritt.

Sichergestellt sind nun bisher im verformten Kristall Orientierungsunterschiede der einzelnen Kristallteile, welche z. B. die Verzerrung der Interferenzflecke in Laueaufnahmen (Asterismus) zur Folge haben, sowie innere Spannungen, welche z. B. die Verwischung des $K\alpha$-Dubletts in Debye-Scherreraufnahmen bewirken. In Berücksichtigung dieser Tatsachen wird allgemein angenommen, daß die Teile eines verformten Kristalls verkrümmt sind.

Anlassen auf niedrige Temperaturen beseitigt, wie erwähnt, einen erheblichen Teil der inneren Spannungen; die Orientierungsschwankungen werden aber nicht berührt*, die Verfestigung zunächst ebenfalls nicht**. Die Dichte wird dabei erhöht. Eine vollständige Beseitigung der inneren Spannungen bei Erhaltung der Orientierungschwankungen muß aber einen Zerfall der verkrümmten Kristallteile zur Folge haben, und ist geometrisch nicht vorstellbar ohne das Entstehen von Lücken im Kristall. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung nimmt nun tatsächlich die Dichte bei höheren Anlaßtemperaturen ab — hier zwischen 200 und 400°. Außerdem tritt dabei noch Entfestigung ein, und zwar ohne Rekristallisation (Erholung).

Bei noch höherem Anlassen erfolgt schließlich Rekristallisation. Es bilden sich neue Kristalle. Die Dichte steigt dementsprechend. Die Verfestigung ist zum größten Teil beseitigt.

Für das Verständnis der Verfestigungserscheinungen dürfte es wichtig sein, daß hier in der Dichteverminderung beim Anlassen erstmalig ein Effekt nachgewiesen ist, welcher der Erholung parallel läuft. Damit wäre die Erholung in Zusammenhang gebracht mit einem Zerfall der durch die Verformung verkrümmten Kristallteile. Umgekehrt muß man aus der Erhaltung der Verfestigung beim Anlassen auf niedrige Temperaturen und der dabei eintretenden Dichteerhöhung schließen, daß die Beseitigung der stärksten Verzerrungen in den Kristallteilen ohne merklichen Zerfall des Kristallgitters erfolgt, also etwa durch Verschiebungen der Kristallteile in den Gleitflächen.

Der Erfolg der Versuche war ausschlaggebend von der subjektiven Sorgfalt der Dichtebestimmungen abhängig. Diese wurden nach dem

---

* R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **42**, 283—301, 1927.

** Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **19**, 410—411, 1927.

Auftriebverfahren in Wasser durchgeführt, Tabelle 1 und 2 lassen den Gang der Auswertung erkennen. Die Orientierung der untersuchten Kristalle zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3. Orientierung der untersuchten Kristalle.

Bezeichnung	Winkel: Stabachse—Würfelkanten		
	a_1	a_2	a_3
Ms 72 : N 1 . .	21,4	68,8	86,5
Ms 72 : N 2 . .	37,2	55,2	78,8
Ms 72 : N 7 . .	37,8	56,7	75,3
Ms 85 : 11 . .	46,8	55,0	63,5

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Über die Frequenzänderung des Lichtes durch Variation des optischen Weges.

Von S. Levy in Prag.

(Eingegangen am 2. April 1929.)

Es wird der Einfluß des zeitlich veränderlichen Lichtweges auf die Frequenz des Lichtes erörtert.

Ein monochromatischer Lichtstrahl von der Frequenz ν_1 durchsetze auf seinem Wege ein Medium, welches ihm eine Phasenänderung δ relativ zu einem nicht gestörten Strahl erteilt. Ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Medium mit der Zeit veränderlich, so ist diese Phasenänderung eine Funktion der Zeit: $\delta = \delta(t)$. Ist diese Funktion linear: $\delta = 2\pi at$, so ist die Phase beim Austritt aus dem Medium

$$2\pi\nu_1 t \pm \delta(t) = 2\pi\nu_1 t \pm 2\pi at = 2\pi t(\nu_1 \pm a) = 2\pi\nu_2 t,$$

d. h. die Frequenz des Lichtes hat sich um $\nu_2 - \nu_1 = \pm a$ geändert. Ist $\delta(t)$ keine lineare Funktion der Zeit, so ist die Frequenzänderung zeitlich nicht mehr konstant und beträgt zur Zeit t

$$a = \frac{\delta'(t)}{2\pi}, \tag{1}$$

wo $\delta'(t)$ die Ableitung nach der Zeit bedeutet.

Da mit der Frequenz auch die Energie des Lichtstrahles sich ändert, so muß die Energiedifferenz aus dem Medium herrühren.

Die Variation des Lichtweges läßt sich mit einer Kerrzelle mit zeitlich variabler Spannung realisieren; Voraussetzung ist dabei genügende Trägheitsfreiheit des Kerreffekts. Passiert ein monochromatischer Lichtstrahl eine Kerrzelle, so wird er im allgemeinen in zwei Komponenten zerlegt, von denen eine parallel, die andere senkrecht zum elektrischen Felde polarisiert ist. Für das Folgende kommt es nicht auf die Kohärenz der beiden Komponenten an, das einfallende Licht kann deswegen natürlich sein; auch wenn es ursprünglich polarisiert war, sind die Komponenten nach dem Durchgang durch die Kerrzelle infolge erlittener Frequenzdifferenz nicht mehr kohärent. Wir fassen die beiden Komponenten ins Auge, weil die relativen Phasenverzögerungen genauer untersucht worden sind als die absoluten, und berechnen die durch die veränderliche Spannung erzeugten Frequenzdifferenzen.

Die relative Phasendifferenz der beiden Komponenten beträgt in Bogenmaß

$$\delta(E) = 2\pi k l E^2,$$

wo k die Kerrkonstante in Wellenlängen, l die Länge des Kondensators und E das angelegte Feld in absoluten Einheiten sind. Ist die Spannung eine sinusförmige Funktion der Zeit, so ist

$$\delta(E) = 2\pi k E_0^2 \sin^2(2\pi n t) = \delta(t),$$

wo E_0 der Maximalwert des Feldes und n die Frequenz der angelegten Wechselspannung sind. Mit Hilfe der Gleichung (1) bekommen wir für die relative Frequenzdifferenz der beiden Komponenten zur Zeit t

$$\begin{aligned} a = \delta'(t) &= 2\pi k l E_0^2 \,.\, 2\pi n \,.\, 2\sin(2\pi n t)\cos(2\pi n t) \\ &= 4\pi^2 n k l E_0^2 \sin(4\pi n t). \end{aligned}$$

Die maximale Frequenzdifferenz ist

$$\nu_2 - \nu_1 = \pm 2\pi n k l E_0^2. \qquad (2)$$

Beim Arbeiten mit der Kerrzelle muß man diesen Umstand berücksichtigen. So könnte z. B. die Frequenzverbreiterung infolge der variablen Spannung bei den Versuchen von E. Rupp* über die Aufspaltung eines monochromatischen Lichtstrahles in Teilfrequenzen durch Modulation mit zur Beobachtung gelangen, weil sie bei seinen Versuchsbedingungen von der Größenordnung des gesuchten Effektes werden kann. Dort war $E_0 = 10\,000$ Volt/cm, $k = 3 \,.\, 10^{-5}$ (Nitrobenzol), die Länge des Kerrkondensators nicht angegeben; Gleichung (2) gibt für die relative Frequenzdifferenz

$$\nu_2 - \nu_1 = 0{,}2 \,.\, n \,.\, \text{Kondensatorlänge}.$$

Die absolute Frequenzverbreiterung ist größer, weil bei der Spannungsabnahme eine Beschleunigung der Phase statt der Verzögerung der zum Felde parallelen Komponente erfolgt, die senkrechte dagegen viel kleinere Änderungen der Phase erleidet. Um diese Frequenzverbreiterung zu konstatieren, müßte man bei seiner Anordnung nur die beiden Nicols wegnehmen.

Prag, Physikalisches Institut der deutschen Universität.

* E. Rupp, ZS. f. Phys. **47**, 72, 1928.

Die Eigenschwingungen der CO_3-Gruppe.

(Bemerkungen zu einer Darstellung von K. F. Herzfeld*.)

Von **Clemens Schaefer** in Breslau.

(Eingegangen am 6. März 1929.)

Die ultraroten Eigenschwingungen der CO_3-Gruppe wurden schon vor längerer Zeit von M. Schubert und mir** festgestellt. Und zwar ergab sich (z. B. bei Kalkspat), daß eine Doppelschwingung in der Nähe von 7 μ, eine zweite Doppelschwingung bei rund 14 μ liegt, während eine einfache Schwingung sich bei rund 11 μ zeigt. Dies Ergebnis zeigte sich im wesentlichen unverändert bei allen einachsigen Karbonaten, und zwar gehören die beiden Doppelschwingungen bei rund 7 μ und 14 μ dem ordentlichen Strahle, die einfache Schwingung bei rund 11 μ dem außerordentlichen Strahle an.

Herr Brester*** hat nun geometrisch diskutiert, welche Frequenzen bei einer Gruppe von der Struktur der CO_3-Gruppe überhaupt auftreten können. Betrachtet man — was den Röntgenuntersuchungen von Bragg, Vater und Sohn, entsprechen würde — die drei O-Atome als an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks liegend, in dessen Schwerpunkt sich das C-Atom befindet, so findet man zwar zwei Schwingungen in der Ebene der Gruppe (ordentlicher Strahl) und eine Schwingung senkrecht zu dieser Ebene (außerordentlicher Strahl), aber man kann keine Rechenschaft geben von der Tatsache, daß die beiden ersteren Schwingungen Dubletts sind. Dazu muß man vielmehr annehmen, daß das Dreieck der O-Atome etwas verzerrt ist, etwa gleichschenkelig. Nach unseren Versuchen hat nun Herr Brester die beiden Doppelschwingungen parallel der Gruppenebene identifiziert mit den experimentell gefundenen Doppelschwingungen bei rund 7 μ und 14 μ, die einfache Schwingung senkrecht zur Ebene mit der bei 11 μ, — wie wir glauben, mit vollem Recht.

Einen Zweifel dagegen hat aber Herr Herzfeld**** geäußert im Band VII, 2 des „Handbuchs der Experimentalphysik", in seinem vortrefflichen Artikel: „Gittertheorie der festen Körper". Er sagt dort wörtlich: „Bei Kalkspat finden sich Maxima bei 6,56 μ, 11,38 μ und 14,16 μ, doch die bei 6,56 μ und 14,16 μ sind doppelt. Brester meint,

---

* K. F. Herzfeld, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VII, 2, S. 273 f.

** Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.

*** C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen, Diss. Utrecht 1923.

**** K. F. Herzfeld, a. a. O. S. 273 ff.

die einfache Schwingung bei 11,38 μ der Schwingung senkrecht zur Ebene zuschreiben zu sollen, die beiden Doppelschwingungen bei 6,56 μ und 14,16 μ aber den durch die Verzerrung aufgelösten Schwingungen in der Ebene. Es scheint dem Berichterstatter aber ebensogut möglich, daß in Wirklichkeit die beiden Schwingungen bei 6,56 μ den Schwingungen des gleichseitigen Dreiecks in der Ebene entsprechen, während die beiden Schwingungen bei 14,16 μ bloß Oberschwingungen davon sind" *. Ganz ähnlich so heißt es auch an einer vorhergehenden Stelle. Herzfeld glaubt durch diese Deutung um die Annahme einer Verzerrung des Dreiecks der O-Atome herumzukommen, was ja in mancher Hinsicht sympathisch wäre.

Bei dieser Deutung liegt nun aber ein seltsames Versehen vor, nämlich eine Verwechslung von Wellenlänge und Schwingungszahl. Denn es kann natürlich die tiefere Oktave bei 14 μ nicht eine Oberschwingung von 7 μ sein! Auch Vertauschung der beiden Zahlen 14,16 μ und 6,56 μ ändert nichts daran: Denn 6,56 μ kann unter keinen Umständen als Oberschwingung von 14,16 μ aufgefaßt werden, weil 6,56 μ bei weitem die stärkste Eigenschwingung der CO_3-Gruppe ist, was man z. B. daran sieht, daß sie die einzige Eigenschwingung ist, die mittels der unempfindlichen Methode der Reststrahlen nachgewiesen werden kann.

Der Zweifel Herzfelds an der bisherigen Zuordnung der experimentell gefundenen Eigenschwingung der CO_3-Gruppe zu den theoretisch möglichen Schwingungsformen ist daher unberechtigt.

Noch ein weiterer Punkt der Herzfeldschen Darstellung scheint einer Korrektur bedürftig. Er nennt S. 370 Aschkinass als den ersten, der gezeigt habe, daß die Wellenlänge der Eigenschwingungen einer Gruppe sich nicht merklich ändere, wenn man dasselbe Radikalion in verschiedenen Salzen betrachte. Ich kann nicht finden, daß Aschkinass' Arbeit ** irgend etwas in dieser Richtung festgestellt hat. Was Aschkinass gefunden zu haben glaubte, ist nach seinen eigenen Worten folgendes ***: „Ob die nahe Übereinstimmung der Anomalien von Gips und Alaun bei 8,69 μ bzw. 9,05 μ mit den beiden ersten Quarzstreifen **** auf Zufall beruht, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Die chemische Zusammensetzung dieser drei Körper enthält als einzigen gemeinsamen

* Von mir der Deutlichkeit halber gesperrt.
** E. Aschkinass, Ann. d. Phys. **1**, 422, 1900.
*** l. c. S. 67.
**** Bei 8,32 μ und 9,38 μ.

Bestandteil nur Sauerstoff. Die drei kalziumhaltigen Substanzen Flußspat, Marmor und Gips zeigen sämtlich in der Nähe von 30 μ ein selektives Verhalten. Schließlich gibt sich die Homologie der untersuchten Halogenverbindungen dadurch zu erkennen, daß die Natrium- und Kaliumsalze je in der gleichen Spektralgegend metallisch reflektieren."

Man sieht, daß in der Aschkinassschen Arbeit nichts enthalten ist, was zu dem hier in Rede stehenden Problem Beziehungen hätte; überdies sind sämtliche Schlußfolgerungen, die Aschkinass mit größter Reserve mehr andeutet als formuliert, abwegig. Selbstverständlich ist das kein Vorwurf gegen die vortreffliche Arbeit von Aschkinass, die nunmehr 30 Jahre zurückliegt; aber unverständlich ist mir ihre nachträgliche Interpretation durch Herrn Herzfeld, um so mehr, da ich die Aschkinasssche Arbeit in meiner Abhandlung mit M. Schubert ausführlich kritisch gewürdigt habe.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im März 1929.

Über die Atomebenenabstände der Gipskristalle.

Von **Sten von Friesen** in Uppsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. März 1929.)

Vorliegende Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstante für Gips ergaben eine vollständige Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen zwischen zwei verschiedenen Kristallexemplaren. Der Unterschied beträgt nur 0,004 %. Nebst δ/λ^2-Werten wird eine Tabelle der Gitterkonstantenwerte der verschiedenen Ordnungen mitgeteilt, die auf Grund dieser Untersuchungen und einer früheren Untersuchung von A. Larsson berechnet wurden.

Einleitung.

Im Herbst 1928 wurde in dieser Zeitschrift* ein Aufsatz, „Untersuchungen über die Atomebenenabstände der Gipskristalle", von Joseph Nagy in Budapest veröffentlicht. In diesem teilt der Verfasser mit, daß nach Untersuchungen, die er angestellt hat, Variationen im Atomebenenabstande bis zu 2,5‰ bei Gips vorkommen sollen. Sogar zwischen verschiedenen Stellen eines Kristalls glaubt er Variationen bis zu 0,5‰ gefunden zu haben.

Eine Feststellung von solchen Variationen wäre für die Röntgenspektroskopie eine ernstliche Sache, da Gips ein von den am meisten verwendeten Kristallmaterialien für röntgenspektroskopische Zwecke ist. Ich habe darum auf Veranlassung von Herrn Prof. M. Siegbahn genaue Gitterkonstantenbestimmungen für Gips ausgeführt.

Dasselbe wurde übrigens früher für Kalkspat behauptet. Ein Vergleich zwischen verschiedenen Kristallexemplaren zeigte aber, daß die Variationen sicher nicht größer sind als 0,02‰, was die ungefähre Genauigkeit der gegenwärtigen Bestimmungen ist**.

Versuchsanordnung.

Bei den Untersuchungen wurde ein Präzisionstubusspektrometer*** verwendet. Das benutzte Kristallexemplar trug die Bezeichnung Gi 12 und war von Bernh. Halle Nachf. in Berlin geliefert und nach seiner Angabe sizilianischer Herkunft. Für die Bestimmung wurden die $K\alpha_1$-Linien der Elemente Kupfer und Eisen in den drei ersten Ordnungen verwendet.

---

* ZS. f. Phys. **51**, 410, 1928.

** M. Siegbahn, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. 1929 (im Druck).

*** A. Larsson, Phil. Mag. (7) **3**, 1136, 1927; ZS. f. Phys. **41**, 507, 1927.

Die Messungen wurden in gewöhnlicher Weise nach der Umlegemethode* durchgeführt. Bei den Aufnahmen war der Abstand Spalt–Platte 622,11 mm. Die Breite des Spaltes war 0,02 mm. Die Spannung wurde bei 30 kV und die Stromstärke bei 6 mA gehalten. Der auf 18° C reduzierte Glanzwinkel φ_{18} ergibt sich aus dem bei t° C erhaltenen Winkel durch Subtraktion eines Korrektionswinkels. Man erhält diesen durch Differenzierung der Braggschen Gleichung $n\lambda = 2d \sin\varphi$. Es wird

$$\Delta\varphi = -\frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg}\varphi.$$

d ist hier die Gitterkonstante. Setzt man den Ausdehnungskoeffizienten senkrecht zur Atomebene gleich α, so ergibt sich als Ausdruck für Δd

Tabelle 1.

Reihe	Erste Linie	Zweite Linie	n
1	73,0971	74,2593	
	73,0971	74,2579	
	73,0969	74,2577	
	73,0972	74,2582	
	73,0969	74,2591	
	73,0970	74,2584	1,1614
2	69,5636	71,7266	
	69,5631	71,7267	
	69,5637	71,7262	
	69,5633	71,7269	
	69,5630	71,7261	
	69,5633	71,7265	1,1632
3	65,7763	66,9379	
	65,7767	66,9392	
	65,7768	66,9382	
	65,7773	66,9389	
	65,7772	66,9387	
	65,7768	66,9386	1,1618
4	62,8090	63,9702	
	62,8094	63,9700	
	62,8096	63,9712	
	62,8089	63,9709	
	62,8097	63,9708	
	62,8093	63,9706	1,1613
		Mittel	1,1619

* M. Siegbahn, Ann. d. Phys. **59**, 56, 1919; Phil. Mag. (6) **38**, 650, 1919.

$\Delta d = \alpha . d . (t - 18)$. Für Gips ist $\alpha = 0{,}0000378$*. In Bogensekunden ausgedrückt ist also

$$\Delta \varphi = 7{,}80\,(18 - t)\,\mathrm{tg}\,\varphi.$$

Die Temperatur wurde während einer doppelseitigen Exposition zehn- bis zwanzigmal abgelesen und der Mittelwert dieser Ablesungen bei der Berechnung der Temperaturkorrektion benutzt. Der Ausdehnungskoeffizient ist ja recht hoch, und darum waren die größten Werte der Korrektionen, trotzdem die Temperatur in keinem Falle um mehr als 2° von 18° C ver-

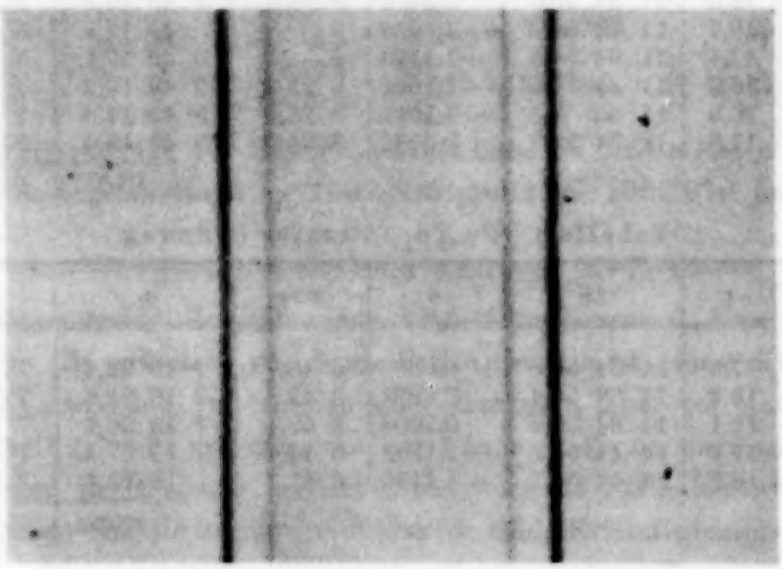


Fig. 1.

schieden war, in bzw. erster, zweiter und dritter Ordnung 1,9″, 3,9′ und 5,2″. Die Platten in der dritten Ordnung waren zufolge unzureichender Exponierung recht schwierig auszumessen.

Bei der Ausmessung der Platten kam ein Komparator von Hilger zur Verwendung, der auf 0,0003 mm richtig war. Immer wurde auf die geschätzte maximale Schwärzung eingestellt. Der Abstand zwischen den beiden α_1-Linien einer Doppelaufnahme ist a mm. Die Messungen wurden an vier verschiedenen Stellen der Linien ausgeführt. An jeder Stelle wurden fünf Ablesungen für jede Linie genommen, a ist also ein Mittelwert aus zwanzig Einzelmessungen des Abstandes. Zwischen jeder Reihe von fünf Ablesungen wurde die Platte verschoben, so daß ein anderer Teil der Mikrometerschraube benutzt wurde.

---

* Nach einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung von A. Larsson.

Tabelle 1 gibt die bei der Ausmessung von der unten (Fig. 1) wiedergegebenen Platte (v. F. 35) erhaltenen Werte.

Die Unsicherheit des a-Wertes ist wohl etwa 0,001 mm, entsprechend in Bogenmaß 0,3″.

Versuchsergebnisse.

Tabelle 2. Cu $K\alpha_1$ in erster Ordnung.

Platte	t	2φ	a	$2\Delta\varphi$	φ_t	φ_{18}
v. F. 30	16,3°	11° 34′ 57,7″	0,6574	3′ 38,0″	5° 49′ 17,9″	5° 49′ 16,5″
31	18,0	11 34 58,0	0,6470	3 34,5	5 49 16,3	5 49 16,3
32	18,7	11 44 59,6	— 1,1747	6 29,5	5 49 15,1	5 49 15,7
33	17,1	11 44 54,5	— 1,1474	6 34,1	5 49 17,1	5 49 16,4
34	16,6	11 44 57,5	— 1,1558	6 23,2	5 49 17,2	5 49 16,1
35	16,5	11 45 0,3	— 1,1619	6 25,2	5 49 17,6	5 49 16,4
36	17,8	11 34 55,3	0,6532	3 36,6	5 49 16,0	5 49 15,8
					Mittel	5° 49′ 16,2″

Tabelle 3. Fe $K\alpha_1$ in erster Ordnung.

Platte	t	2φ	a	$2\Delta\varphi$	φ_t	φ_{18}
v. F. 38	17,9°	14° 34′ 56,0″	0,6897	3′ 48,7″	7° 19′ 22,4″	7° 19′ 22,3″
39	18,9	14 34 55,4	0,6871	3 47,8	7 19 21,6	7 19 22,5
40	16,1	14 34 56,4	0,7008	3 52,4	7 19 24,4	7 19 22,5
41	17,9	14 44 59,2	— 1,1292	6 14,4	7 19 22,4	7 19 22,3
42	18,3	14 44 56,1	— 1,1199	6 11,3	7 19 22,4	7 19 22,7
					Mittel	7° 19′ 22,5″

Tabelle 4. Cu $K\alpha_1$ in zweiter Ordnung.

Platte	t	2φ	a	$2\Delta\varphi$	φ_t	φ_{18}
v. F. 48	19,1°	23° 19′ 57,3″	0,6471	3′ 34,6″	11° 41′ 46,0″	11° 41′ 47,8″
49	19,6	23 30 0,7	— 1,1765	6 30,1	11 41 45,3	11 41 47,9
					Mittel	11° 41′ 47,9″

Tabelle 5. Fe $K\alpha_1$ in zweiter Ordnung.

Platte	t	2φ	a	$2\Delta\varphi$	φ_t	φ_{18}
v. F. 43	17,6°	29° 29′ 55,1″	0,2400	1′ 19,6″	14° 45′ 37,4″	14° 45′ 36,6″
44	16,1	29 34 58,3	— 0,6559	3 37,5	14 45 40,8	14 45 36,5
					Mittel	14° 45′ 36,6″

Tabelle 6. Cu $K\alpha_1$ in dritter Ordnung.

Platte	t	2φ	a	$2\Delta\varphi$	φ_t	φ_{18}
v. F. 50	18,9°	35° 29′ 56,2″	— 1,0397	5′ 44,7″	17° 42′ 5,8″	17° 42′ 8,0″

Tabelle 7. Fe $K\alpha_1$ in dritter Ordnung.

Platte	t	2φ	a	$2\Delta\varphi$	φ_t	φ_{18}
v. F. 45	16,4°	44° 54′ 55,7″	0,1896	1′ 2,9″	22° 27′ 59,3″	22° 27′ 54,1″

Tabelle 8.

Linie	n	log 2 d	log 2 d (Mittel)	d (Mittel) X-E
Cu $K\alpha_1$	1	4,1806444	4,1806450	7579,05
Fe $K\alpha_1$	1	4,1806455		
Cu $K\alpha_1$	2	4,1808978	4,1808982	7583,47
Fe $K\alpha_1$	2	4,1808986		
Cu $K\alpha_1$	3	4,1809331	4,1809391	7584,19
Fe $K\alpha_1$	3	4,1809450		

Bei Berechnung der Gitterkonstante habe ich für Cu $K\alpha_1$ und Fe $K\alpha_1$ die Wellenlängenwerte $\lambda = 1537{,}395$ und $\lambda = 1932{,}070$ angewendet.

Vergleich mit einem anderen Kristall.

Entsprechende Bestimmungen sind früher von A. Larsson ausgeführt†. Er arbeitete mit demselben Apparat und einem Kristall aus Girgenti, also auch von sizilianischer Herkunft, aber bei einer anderen Gelegenheit gekauft, und zwar von einer anderen Firma, nämlich Dr. Steeg und Reuter in Homburg, geliefert und hier als PG 1 bezeichnet. Die nachstehende Tabelle 9 gibt die Werte für beide Kristallexemplare wieder.

Tabelle 9.

n	Gi 12 (v. Friesen)		PG 1 (Larsson)	
	log 2 d	d	log 2 d	d
1	4,1806450	7579,05	4,1806463	7579,08
2	4,1808982	7583,47	4,1808907*	7583,34*
3	4,1809391	7584,19	4,1809352*	7584,12*

* Zwischen erster und sechster Ordnung interpoliert.

Die größte Abweichung zwischen den beiden Wertreihen in der zweiten Ordnung beträgt $0{,}02\,‰$.

Herr Nagy teilt in seinem Aufsatz eine Abbildung von einer der Platten mit, die er erhalten hat. Die Vergrößerung gibt er als dreißigfach an. Zum Vergleich gebe ich hier eine von meinen Platten (v. F. 35)

† Diese Untersuchungen werden demnächst in einer Doktordissertation veröffentlicht werden.

bei derselben Vergrößerung wieder. Ich arbeitete mit Agfa-Contrastplatten. Die dadurch notwendig gewordene Verdoppelung der Expositionsdauer ist in der ersten Ordnung von recht kleiner Bedeutung, der Gewinn an Schärfe der Linien ist dagegen beträchtlich. Die Expositionsdauer einer einseitigen Aufnahme betrug in den verschiedenen Ordnungen bzw. 0,5, 1,5 bis 2 und 5 bis 6 Stunden.

Ergebnis.

Das Ergebnis dieser Bestimmung ist, daß gar keine Variation innerhalb der Meßgenauigkeit gefunden wurde. In erster Ordnung stimmen die erhaltenen Gitterkonstantenwerte der untersuchten Kristalle auf $0{,}004\,‰$ miteinander überein. In zweiter und dritter Ordnung, wo die Larssonschen Werte durch Interpolation zwischen erster und sechster Ordnung erhalten wurden, liegt eine Übereinstimmung innerhalb 0,02 bzw. $0{,}01\,‰$ vor. Die Übereinstimmung ist also bei der gegenwärtigen Meßgenauigkeit sehr befriedigend. Die Ergebnisse von Herrn Nagy scheinen demnach, nachdem Abweichungen von $2{,}5\,‰$ für verschiedene und $0{,}5\,‰$ für dasselbe Kristallexemplar vorhanden sein sollten, nicht haltbar zu sein.

Berechnung des Brechungsindex für Gips.

Die gefundenen d-Werte habe ich für die Berechnung von $\delta = 1 - \mu$ benutzt. μ bedeutet hier den Brechungsindex von Gips. Dabei habe ich für die Berechnung von δ den bekannten Ausdruck*

$$\delta = \frac{\frac{\sin\varphi_1}{n_1} - \frac{\sin\varphi_2}{n_2}}{\frac{1}{n_1 \sin\varphi_1} - \frac{1}{n_2 \sin\varphi_2}}$$

verwendet. Hier sind φ_1 und φ_2 die Glanzwinkel in zwei verschiedenen Ordnungen n_1 und n_2.

Dabei habe ich die Werte der Tabelle 10 erhalten.

Diese $\frac{\delta}{\lambda^2}$-Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit dem aus der Formel

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = \frac{N e^2}{2\pi . m . c^2}$$

berechneten Werte $3{,}23 . 10^{-12}$ überein.

* A. Larsson, ZS. f. Phys. **41**, 511, 1927.

Tabelle 10.

Linie	n	φ	$\delta \cdot 10^6$	$\frac{\delta}{\lambda^2} \cdot 10^{12}$
Cu $K\alpha_1$	1	5° 49′ 16,2″	—	—
	2	11 41 47,9	$\delta_{1,2} = 7{,}94$	3,36
	3	17 42 8,0	$\delta_{1,3} = 7{,}63$	3,23
Fe $K\alpha_1$	1	7 19 22,5	—	—
	2	14 45 36,6	$\delta_{1,2} = 12{,}68$	3,40
	3	22 27 54,1	$\delta_{1,3} = 12{,}65$	3,39

Hier ist N die Elektronenzahl pro Volumeneinheit, e die Ladung des Elektrons, m die Masse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit.

Aus dem Mittel der d-Werte in erster Ordnung nach den Messungen von Larsson und dem Verfasser, 7579,07 X-E., und dem theoretisch berechneten $\frac{\delta}{\lambda^2}$-Wert, $3{,}23 \cdot 10^{-12}$, sind die in nachstehender Tabelle 11 gegebenen d-Werte der verschiedenen Ordnungen unter Benutzung der Formel

$$d_n = d\left(1 - \frac{4d^2}{n^2} \cdot \frac{\delta}{\lambda^2}\right)$$

berechnet.

Tabelle 11.

$\log 2d_1$	4,1806457	d_1	7579,07
$\log 2d_2$	4,1808880	d_2	7583,29
$\log 2d_3$	4,1809369	d_3	7584,15
$\log 2d_4$	4,1809484	d_4	7584,35
$\log 2d_5$	4,1809553	d_5	7584,47
$\log 2d_6$	4,1809593	d_6	7584,54
$\log 2d_7$	4,1809613	d_7	7584,58
$\log 2d_8$	4,1809633	d_8	7584,61
$\log 2d_9$	4,1809644	d_9	7584,63
$\log 2d_{10}$	4,1809656	d_{10}	7584,65
.....	.....	...	.....
$\log 2d$	4,1809684	d	7584,70

Diese Werte werden am hiesigen Institut benutzt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. Siegbahn, bin ich für wertvolle Ratschläge während der Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Auch Herrn Lic. phil. A. Larsson möchte ich bestens danken für seine große Liebenswürdigkeit, mir Ergebnisse noch nicht veröffentlichter Untersuchungen zur Verfügung zu stellen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, März 1929.

Über eine neue Art sehr schneller β-Strahlen.

Von **D. Skobelzyn** in Leningrad.

Mit 9 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. (Eingegangen am 23. Februar 1929.)

Etwa 600 stereoskopische, unter der Wirkung eines gleichförmigen magnetischen Feldes gewonnene Wilsonaufnahmen haben 32 außerhalb der Wilsonkammer entstandene β-Strahlenbahnen zum Vorschein gebracht, welche von dem magnetischen Felde nicht merklich gekrümmt waren und welchen in der Mehrzahl der Fälle eine Energie größer als 15000 kV zuzuschreiben ist. Der ungefähr berechnete Ionisationseffekt dieser Strahlen beträgt etwa 1 J; die Winkelverteilung zeigt, daß die Richtungen mit größerer Neigung gegen die Horizontalebene stark bevorzugt sind. Diese β-Strahlen sind als von den Hessschen Ultra-γ-Strahlen erzeugte sekundäre Elektronen zu deuten. Merkwürdig ist das Auftreten mehrerer von einem gemeinsamen Emissionszentrum herrührender β-Strahlen von betrachteter Art. Die möglichen, für die Methodik der Höhenstrahlenmessungen wesentlichen Wirkungen der Sekundärstrahlen, die Anomalie in den „Übergangszonen", werden besprochen.

Im Jahre 1926 sind von dem Verfasser Nebelkammerbeobachtungen begonnen worden, welche die systematische Untersuchung der durch γ-Strahlen sekundär ausgelösten Comptonelektronen zum Ziele hatten und die quantitative Geschwindigkeitsanalyse der betreffenden β-Strahlung dadurch ermöglichten, daß die Nebelaufnahmen stets unter der Wirkung eines gleichförmigen magnetischen Feldes gemacht wurden. Die Resultate einer Serie der Beobachtungen sind im Jahre 1927 in dieser Zeitschrift mitgeteilt worden*.

Schon diese erste Serie der Aufnahmen hat gelegentlich ganz eigentümliche Bahnen unbekannter ionisierender Teilchen gezeigt**, von deren Existenz damals andere Angaben noch fehlten, und über deren Ursprung man kaum urteilen konnte. Es handelt sich um die anscheinend völlig geradlinigen, von dem 1500 Gauß starken magnetischen Felde nicht merklich gekrümmten Bahnen, welche außerhalb des untersuchten γ-Strahlbündels und vermutlich auch außerhalb der Nebelkammer entstanden, sonst aber, der Ionisierungswirkung nach, von den schnellsten β-Strahlenbahnen nicht zu unterscheiden waren.

Von vornherein war es klar, daß das Auftreten dieser Strahlen von der Anwesenheit der γ-Strahlenquelle völlig unabhängig war, und daß sie andererseits nicht den α- oder H-Teilchen vom gewöhnlichen Typus zugeschrieben werden konnten.

---

* D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **43**, 354, 1927.

** Ebenda S. 372, Fig. 12 (S. 363).

Es steht außer Zweifel, daß man es in diesen Fällen mit Korpuskularstrahlen, deren Geschwindigkeit von der Lichtgeschwindigkeit wenig verschieden ist, zu tun hat, und es ist auch kaum daran zu zweifeln, daß in der Mehrzahl der Fälle diese Bahnen den β-Strahlen, deren Energie die Energie der schnellsten radioaktiven β-Teilchen mehrfach überschreitet, zugeschrieben werden müssen. (Fig. 1 bis 3 und 6 bis 7.)

Die zurzeit gewonnenen 613 Nebelaufnahmen haben den regulären Charakter der Erscheinung bestätigt und die Existenz einer in der Atmosphäre vorhandenen „Ultra-β-Strahlung" mit voller Klarheit gezeigt. Da diese Strahlung nicht den jeweiligen lokalen Quellen zugeschrieben werden kann, so bleibt von vornherein nichts anderes übrig, als den beobachteten Effekt mit dem bekannten Effekt, der sogenannten „durchdringenden" Strahlung oder „Höhenstrahlung", in Zusammenhang zu bringen.

Auf Grund des zurzeit zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterials sind folgende Tatsachen festgestellt worden, welche diesen Parallelismus bestätigen.

Die Intensitätsangaben. Auf 613 Wilsonaufnahmen sind 32 „geradlinige" Bahnen bemerkt worden. Diese statistische Angabe über die mittlere Häufigkeit des Auftretens der Bahnen von betrachteter Art kann zu einer ordnungsmäßigen Abschätzung der Intensität der vermuteten Strahlung führen, wenn man die Empfindlichkeit der Wilsonkammer, d. h. die Zeitdauer, während welcher sie nach der erfolgten adiabatischen Expansion in dem aktiven Zustand verbleibt, der Größenordnung nach kennt. Da bei den betrachteten Beobachtungen die Wilsonkammer immer unter der Wirkung eines γ-Strahlenbündels von bekannter Intensität arbeitete, so kann die Statistik der durch die γ-Strahlen ausgelösten sekundären Elektronen für diese „Empfindlichkeit" maßgebend sein. Für ihre Abschätzung muß man dann den Schwächungskoeffizienten der γ-Strahlen in Luft und die Kovariksche Zahl in Kauf nehmen. Wenn man sich auch auf die Genauigkeit eines solchen Verfahrens nicht sehr verlassen kann, so kann man jedenfalls hoffen, daß man dadurch der Größenordnung nach zu nicht zu falschen Ergebnissen geführt wird. Für die oben erwähnte Charakteristik der Wilsonkammer (T) ist dann im Mittel 0,02 bis 0,03 sec anzunehmen. Berücksichtigt man ferner die Dimensionen des Expansionsgefäßes, so ergibt sich für die gesuchte Intensität die Zahl 1,2 Elektronen pro Minute für 1 cm² einer Horizontalfläche (für $T = 0{,}02$ sec).

Um den Vergleich mit der üblichen Intensitätsschätzung der Höhenstrahlung zu ermöglichen, muß man dann das Ionisationsvermögen der betreffenden β-Teilchen berücksichtigen. Die Nebelaufnahmen zeigen aber ganz klar (siehe weiter unten den letzten Abschnitt dieser Mitteilung), daß in dieser Hinsicht die betrachteten ionisierenden Strahlen von den schnellsten β-Strahlen vom gewöhnlichen Typus nicht merklich verschieden sind. Es ist dann für die Zahl der Ionen, welche auf einem Zentimeter der Weglänge in Normalluft erzeugt werden, die nach Lenard für die Grenzgeschwindigkeit extrapolierte Zahl, nämlich 40 Paar Ionen, anzunehmen. Für den Ionisationseffekt der betrachteten Strahlung ergibt sich dann endlich etwa $E = 1$ J* bei Normaldruck, also der Größenordnung nach dasselbe, was aus den Ionisationsmessungen des Höhenstrahlungseffekts bekannt ist.

Die Richtungsverteilung. Wenn man die Richtungsverteilung der „geradlinigen" Bahnen betrachtet, so fällt es sofort auf, daß die Strahlrichtungen mit großer Neigung gegen die Horizontalebene stark bevorzugt sind. Die folgende Tabelle zeigt die Verteilung der beobachteten Bahnen zwischen drei Winkelzonen von gleichen räumlichen Öffnungswinkeln. Die betreffenden Winkelwerte wurden durch Ausmessung der Wilsonaufnahmen mittels des Stereokomparators von Pulfrich ermittelt.

Tabelle 1.

Nr.	ψ	n
1	0—48°	20
2	48—71	10
3	71—90	2

ψ ist die Neigung der Bahn gegen die vertikale Richtung, n die Zahl der Bahnen.

Diese Winkelverteilung** entspricht jedenfalls qualitativ der aus den Beobachtungen des „Höhenstrahleneffekts" bekannten Richtungs-

* $E = \dfrac{n\,d\,.\,40}{v\,N\,\overline{\cos\psi}\,T}$, wo $n = 32$, ist die Zahl der registrierten Bahnen, $d = 3$ cm die Höhe des Expansionszylinders, ψ der Winkel, welchen die Bahnrichtung mit der vertikalen Achse bildet ($\overline{\cos\psi} = 0{,}7$), $v = 400$ cm^3 das Volumen des beleuchteten Teiles der Nebelkammer, $N = 613$ die Zahl der Aufnahmen, $T = 0{,}02$ sec.

** Die Beobachtungen wurden im ersten Stock des dreistöckigen Hauptgebäudes des Polytechnischen Instituts in Leningrad durchgeführt.

verteilung, welche zuerst von Myssowsky und Tuwim* und dann von Steinke festgestellt wurde**.

Die Größenordnung der beobachteten β-Energie und die Wellenlänge der Ultra-γ-Strahlen. Die a priori sehr wahrscheinliche Annahme, daß die beobachteten Strahlenbahnen der Wirkung der „Höhenstrahlen" zugeschrieben werden müssen, ist durch die soeben betrachteten Tatsachen, insbesondere durch die ordnungsmäßige Koinzidenz der beiden Intensitätsschätzungen, wesentlich gestützt.

Will man sich auf den Standpunkt der von Hess ausgesprochenen und von mehreren Forschern vertretenen Hypothese der kosmischen „Ultra-γ-Strahlen" stellen, so wird man naturgemäß zu der weiteren Annahme geführt, daß diese besonders schnellen β-Strahlenbahnen den durch die kosmischen Strahlen sekundär ausgelösten Comptonelektronen zuzuschreiben sind.

Fig. 4. $H = 1700$, $H\varrho = 24500$.

Die beobachtete β-Energie kann dann auf Grund der bekannten Beziehungen der Comptontheorie mit der Wellenlänge der hypothetischen primären Strahlung verglichen werden. Leider aber ist die Stärke des verwendeten magnetischen Feldes meistens völlig ungenügend, um die betreffende β-Strahlgeschwindigkeit messen zu können, und man ist nur auf eine Abschätzung der unteren Geschwindigkeitsgrenze angewiesen.

Diese Abschätzung kann auch nur näherungsweise angegeben werden. Das Resultat hängt wesentlich von der Länge der sichtbaren Strecke der β-Strahlenbahn ab. Die große Neigung der Bahn gegen die horizontale Bildebene ist in dieser Hinsicht ungünstig. Für die Mehrzahl der geradlinigen Bahnen, für welche diese Neigung sich größer als 40° erwiesen hat, kann man nur behaupten, daß die betreffende Energie bedeutend größer als die Grenzenergie (3000 kV) der gewöhnlichen, durch γ-Strahlen ausgelösten Elektronen ist.

Wenn die Richtung des Strahles näher zu der Bildebene liegt, so wird eine längere Strecke der Bahn abgebildet. In der Mehrzahl der Fälle ist aber die Krümmung auch solcher β-Bahnen nicht meßbar. Die 613 Wilsonaufnahmen haben nur einen Fall ergeben, wo die Krümmung

* L. Myssowsky und L. Tuwim, ZS. f. Phys. **36**, 615, 1926.
** E. Steinke, ebenda **42**, 593, 1927; **48**, 656, 1928.

eines β-Strahles, welcher sicher nicht von dem γ-Bündel stammte* und dessen Energie die maximale γ-Energie bedeutend überschritt, gemessen werden konnte (Fig. 4). Für diesen γ-Strahl, dessen Richtung bemerkenswerterweise in die sehr schwach vertretene Winkelzone (Nr. 3 der Tabelle 1) fiel (die Neigung gegen die Horizontalebene ist nur etwa gleich 4^0), ergab die Messung 6850 kV. Von den neun anderen unter den Winkeln $\psi > 50^0$ registrierten Bahnen ist nur in einem Falle eine merkbare Krümmung, welche einer Energie von der Ordnung 15000 kV entspricht, konstatiert worden (der Krümmungsradius in einem 1500 Gauß starken magnetischen Felde ist etwa gleich 35 cm). Für die übrigen acht Bahnen kann aber der $H\varrho$-Wert auch der Größenordnung nach nicht angegeben werden. In allen diesen Fällen kann man aber sicher behaupten, daß die Energie den oben angegebenen Wert (15000 kV) übertrifft.

Die soeben dargelegten Resultate der notwendigerweise sehr mangelhaften Statistik geben Anlaß zu folgenden Überlegungen. Will man nicht annehmen, daß eine systematische Abhängigkeit der Strahlgeschwindigkeit von der Richtung besteht, der zufolge den gegen die Horizontalebene mehr geneigten Bahnen kleinere Geschwindigkeitswerte zukommen, und will man dann die acht erwähnten Fälle nicht als Ausnahmefälle betrachten, so muß man schließen, daß überhaupt in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle die Energie der betreffenden Bahnen die oben angegebene untere Grenze, nämlich 15000 kV, übertrifft. Nun aber durchfliegt jedes solches Teilchen die Wilsonkammer, nachdem es einen größeren oder kleineren Teil seiner Weglänge schon zurückgelegt hat. Alle Werte der β-Energie zwischen Null und dem Anfangswert sind für diese in den Nebelraum fallende Strecke des Strahlenweges gleich wahrscheinlich. Daß, erfahrungsgemäß, Geschwindigkeiten kleiner als 15000 kV nur sehr selten vorkommen, kann nur in dem Sinne gedeutet werden, daß die Anfangswerte der Strahlenenergie im Mittel im Vergleich zu diesem Minimalwert der beobachteten Energie groß sind. Dem für die Messungen zugänglichen Bereich zwischen 3000 und 15000 kV dagegen kommt nur ein sehr geringes Gewicht zu.

Diese Ergebnisse können mit den zurzeit vorhandenen Angaben über das Spektrum der Ultra-γ-Strahlen verglichen werden.

Die Wellenlängen dieser letzten Strahlen werden nach der experimentell ermittelten Absorptionskurve ausgewertet, indem eine bestimmte

* Die Strahlgeschwindigkeit ist gegen das γ-Bündel gerichtet.

Beziehung zwischen den Absorptionskoeffizienten und der Wellenlänge angenommen wird. Nun ist aber die Frage nach dieser Beziehung vom Experiment auch für das γ-Gebiet noch nicht endgültig gelöst. Die Extrapolation von dem γ-Gebiet aus zu kürzeren Wellen kann außerdem nicht als völlig berechtigt angesehen werden. Die bis zum letzten Jahre gewonnenen Ergebnisse führten zu der Annahme einer Wellenlänge von der Ordnung 0,4 bis 2 X-E. *. Mit einer solchen Abschätzung wären die oben dargelegten Geschwindigkeitsangaben nicht verträglich. Denn für $\lambda = 0{,}4$ X-E. z. B. wäre dann für die Comptonelektronen im Mittel eine Anfangsenergie von etwa 15000 kV zu erwarten.

Durch die neuen im Jahre 1928 erschienenen Untersuchungen ist aber die Grundlage für die Wellenlängenbestimmung wesentlich geändert worden, und zwar zugunsten der kleineren Wellenlängenwerte.

Erstens haben die neueren genaueren Absorptionsmessungen von Millikan und Cameron und Steinke von den früheren abweichende, kleinere Absorptionskoeffizienten geliefert, und zweitens wurde von Klein und Nishina** auf Grund der neuesten Ergebnisse der Quantenmechanik eine Theorie der Streuung ausgearbeitet, welche eine neue Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Wellenlänge liefert und eine Verschiebung der früher berechneten Wellenlängenwerte nach dem Gebiet der kürzeren Wellen fordert. Die Übereinstimmung dieser letzten Theorie mit der Gesamtheit der aus der Erforschung des γ-Strahlgebiets bekannten Erfahrungstatsachen scheint sehr befriedigend zu sein***. Die früheren, am häufigsten benutzten Formeln von Compton und Dirac-Gordon sind entschieden abzulehnen, da die erste schon im γ-Gebiet etwa um 100% von der Wirklichkeit abweichende Werte des Schwächungskoeffizienten ergeben hat, die zweite aber insbesondere darum, weil sie eine solche Richtungsverteilung der sekundären β-Strahlen fordert, welche die experimentell ermittelte nicht im entferntesten wiedergibt****.

Auf Grund der Klein-Nishinaschen Beziehung berechnet man nach den Angaben von Steinke† z. B. für die Wellenlänge der im

* W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **34**, 147, 1926.

** O. Klein und J. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929.

*** Vgl. Rutherford, Proc. Roy. Soc. **122**, 15, 1929. Die Resultate des Vergleiches der Formel von Klein-Nishina mit den experimentellen Angaben wurden dem Verfasser von L. H. Gray in liebenswürdiger Weise brieflich mitgeteilt.

**** Wie die Messungen des Verfassers gezeigt haben. Eine Notiz, welche von diesen Messungen berichtet, ist im Druck. Inzwischen erschienen (Nature vom 16. März, S. 411). — Anmerkung bei der Korrektur.

† E. Steinke, l. c. **48**, 671, 1928.

Meeresniveau beobachteten Ultra-γ-Strahlen $\lambda = 0{,}02$ X-E. (entsprechend $\mu_{Pb} = 0{,}004$). Die mittlere Rückstoßenergie der Comptonelektronen ergibt sich dann nach den Klein-Nishinaschen Formeln zu etwa $0{,}7\, h\nu$, d. h. etwa gleich 400000 kV, was mit dem oben festgestellten Tatbestand völlig übereinstimmt.

Das folgende Diagramm (Fig. 5) zeigt das Resultat der Wellenlängenberechnung für die drei von Millikan und Cameron gefundenen „Banden“ *. Die Anwendung der Dirac-Gordonschen Formel ergab nach Millikan eine sehr gute Übereinstimmung mit der auf Grund der Massendefekte berechneten, dem „Packungseffekt“ entsprechenden Strahlung, der He-, O- und Si-Kerne. Nach der neueren Klein-Nishinaschen Theorie bleibt diese Übereinstimmung nicht bestehen.

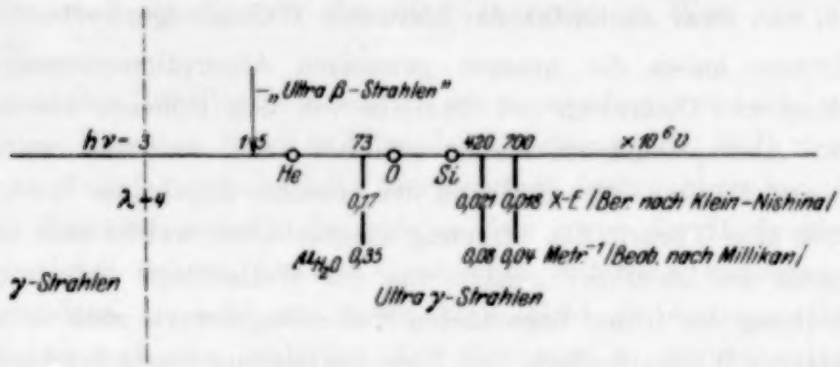


Fig. 5.

Das Auftreten mehrerer von einem gemeinsamen Emissionszentrum herrührender β-Strahlen. Die obigen Ausführungen beruhen auf der Annahme, daß der Mechanismus der Wechselwirkung der besonders harten „Ultra-γ-Strahlen“ mit der Materie im wesentlichen derselbe ist wie bei den gewöhnlichen γ-Strahlen, und daß die sekundär ausgelösten Elektronen Comptonsche Streuelektronen sind. A priori kann man aber erwarten, daß dies nicht vollkommen richtig ist. Die folgende unerwartete Beobachtung scheint dieser Annahme auch zu widersprechen.

Eine Bahn von dem betrachteten Typus der nicht gekrümmten β-Strahlen kommt im Mittel einmal in einer Reihe von etwa 20 Aufnahmen vor. Es sind aber einige Aufnahmen erhalten worden, welche eine Gruppe von zwei oder sogar drei gleichzeitig vorhandenen geradlinigen Bahnen zeigen. Von den 27 Aufnahmen, auf welchen „Ultra-β-Bahnen“ bemerkt wurden, sind in drei Fällen Doppelbahnen (Fig. 6 und 7)

* R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 929, 1928.

und in einem Falle eine Triplettgruppe entdeckt worden. Die Richtungen der Bahnen, welche eine solche Gruppe bilden, liegen innerhalb eines nicht zu großen räumlichen Winkels. Wenn man die Größe dieses Winkels und die mittlere Häufigkeit des Auftretens einer einzigen Bahn des betrachteten Typus berücksichtigt, so kann man die Wahrscheinlichkeit eines gleichzeitigen Auftretens von mehreren unabhängigen Bahnen nach den Formeln der Schwankungsrechnung bestimmen. Diese Wahrscheinlichkeit ist außerordentlich oder sogar verschwindend klein. Man kann nicht zweifeln, daß die verschiedenen Komponenten solcher Gruppen von einem gemeinsamen Strahlungszentrum herrühren, was auch die stereometrische Betrachtung der betreffenden Aufnahmen bestätigt hat*.

---

* Die Richtungen der Bahnen können mittels des Stereokomparators von Pulfrich bestimmt werden, indem die Projektionen einer Bahnstrecke auf drei orthogonale Bezugsachsen ausgemessen werden. Eine solche Ausmessung der vier im Texte erwähnten Bahngruppen hat folgende Zahlenwerte (in Millimeter) ergeben:

Nr. 1		
a) $x_0 = +15$; $y_0 = +16{,}5$ $\Delta x_1 = +2{,}5$ $\Delta y_1 = -2{,}9$ | $\psi = 29^0$ $\Delta z_1 = 7$	b) $x_0 = +23{,}5$; $y_0 = -18$ $\Delta x_2 = +3{,}1$ $\Delta y_2 = -4{,}7$ | $\psi = 38^0$ $\Delta z_2 = 7{,}2$	c) $x_0 = +9$; $y_0 = 0$ $\Delta x_3 = +6{,}3$ $\Delta y_3 = -1{,}4$ | $\psi = 33^0$ $\Delta z_3 = 10$
Nr. 2 (entspricht der Fig. 6)		
a) $x_0 = +37$; $y_0 = -8$ $\Delta x_1 = +6$ $\Delta y_1 = -1{,}7$ | $\psi = 45^0$ $\Delta z_1 = 6{,}3$	b) $x_0 = +47$; $y_0 = +21$ $\Delta x_2 = +5$ $\Delta y_2 = -0{,}3$ | $\psi = 41^0$ $\Delta z_2 = 5{,}8$	
Nr. 3		
a) $x_0 = +16$; $y_0 = +5$ $\Delta x_1 = -0{,}2$ $\Delta y_1 = -1{,}9$ | $\psi = 12^0$ $\Delta z_1 = 9{,}3$	b) $x_0 = +7$; $y_0 = -22$ $\Delta x_2 = -0{,}1$ $\Delta y_2 = -2{,}5$ | $\psi = 26^0$ $\Delta z_2 = 5{,}1$	
Nr. 4 (entspricht der Fig. 7)		
a) $x_0 = -7{,}6$; $y_0 = +20$ $\Delta x_1 = -2{,}8$ $\Delta y_1 = +4{,}3$ | $\psi = 36^0$ $\Delta z_1 = 7.2$	b) $x_0 = +20$; $y_0 = -23$ $\Delta x_2 = -4{,}9$ $\Delta y_2 = +10{,}5$ | $\psi = 60^0$ $\Delta z_2 = 6{,}4$	

x und y sind die in der Bildebene gemessenen Koordinaten (x_0, y_0 beziehen sich auf die Mitte der betreffenden Bahnstrecke). ψ ist die Neigung gegen die vertikale Z-Achse, Δx, Δy und Δz geben die (im realen Raume gemessene) Größe der Projektionen einer in der Richtung der Bahn fallenden Verrückung. Δz ist positiv angenommen, was einer Verrückung nach unten entspricht.

Innerhalb derselben Gruppe sind die Zeichen der entsprechenden Projektionen verschiedener Bahnstrecken gleich. Wenn man von den Zahlenwerten absieht und nur die vorhandene Kombination der Zeichen betrachtet, so ergibt sich, daß die

Wenn das Auftreten mehrerer von einem gemeinsamen Emissionszentrum herrührender Korpuskularstrahlen von den beschriebenen Beobachtungen als zweifellos erwiesen ist, so ist ohne weiteres klar, daß dies Zentrum nicht ein einfaches radioaktives Zentrum sein kann. Die beobachteten Strahlen können nur als sekundär durch einen Absorptionsakt ausgelöst aufgefaßt werden. Da eine solche sekundäre „Mehrfachstrahlung" kein bekanntes Analogon in dem gewöhnlichen Comptonprozeß hat und überhaupt kaum einem Comptonmechanismus zugeschrieben werden kann,

---

Wahrscheinlichkeit der zufälligen Wiederholung der entsprechenden Zeichen innerhalb jeder von vier gegebenen Gruppen schon sehr klein ist (etwa 0,001).

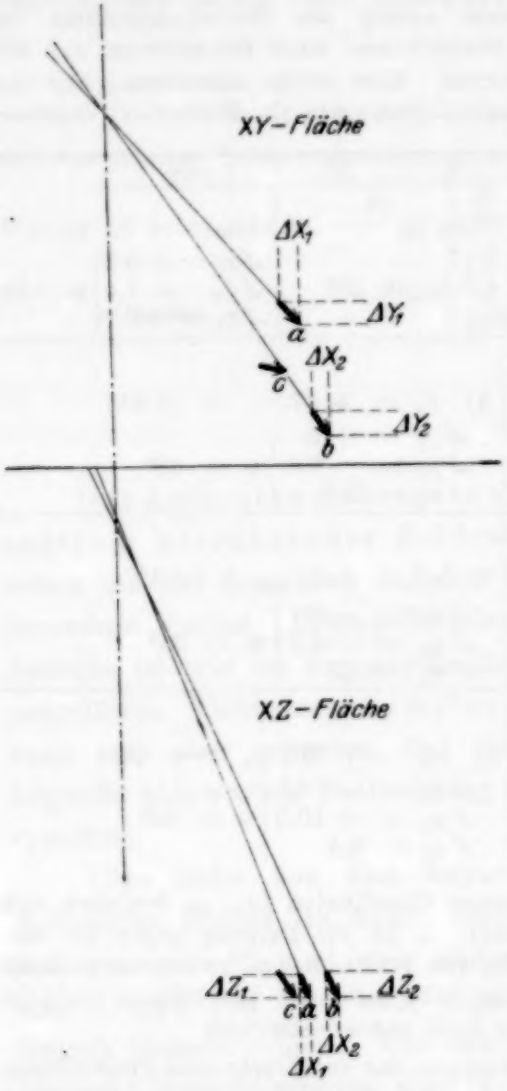


Fig. 8.

Nr. 1. Von drei Richtungen, welche durch die angegebenen Zahlenwerte bestimmt sind, sind zwei (a und b) vermutlich konplanar. Die (mit umgekehrten Zeichen genommenen) Richtungen konvergieren, wie die beiden auf der Zeichnung (Fig. 8) dargestellten Projektionen zeigen, innerhalb der möglichen Meßfehler gegen einen Punkt.

Nr. 2 und 3. Diese Fälle können in der Weise gedeutet werden, daß die betrachteten Strahlen von einem gemeinsamen Zentrum emittiert waren, aber dann eine kleine Ablenkung (von der Ordnung 2 bis 3°, welche auch dem Meßfehler nahe ist) bei Durchdringung der 5 mm dicken Glasdecke der Nebelkammer erlitten haben.

In bezug auf Nr. 4 (a, b) und Nr. 1 (c) ist dasselbe zu sagen. Hier aber muß man einen viel größeren Wert der erlittenen Ablenkung, nämlich etwa 20 bis 30°, annehmen. Diese Ablenkung konnte in der Glasdecke oder in dem die Nebelkammer umhüllenden Kupferzylinder (der zur Erzeugung des Magnetfeldes dienenden Spule) erfolgen. Im Falle Nr. 1 c ist es auch möglich, daß die betreffende Ablenkung von dem Magnetfeld erzeugt wurde.

Daß der Streueinfluß merklich ist, scheint zu zeigen, daß in den betreffenden Fällen die β-Strahlgeschwindigkeit nicht zu hoch ist. Die abgebildeten Bahnstrecken sind in allen diesen Fällen sehr klein, so daß ein auch relativ niedriger Wert der Strahlgeschwindigkeit zugelassen werden kann.

so hätte man an einen anderen Mechanismus der Auslösung zu denken. A priori aber dürfte es wahrscheinlich sein, daß dies für so harte Strahlen wie Ultra-γ-Strahlen auch möglich wäre, denn „...There ist always the possibility, and even the probability, that such energetic radiations or the swift electrons liberated by them may be able occasionally to desintegrate the nucleus of the atom in their path“ *.

In diesem Zusammenhang könnte man auch an die Möglichkeit, daß die H-Strahlen mit der Energie von dem Betrage der „Ultra-γ-Energie“ erzeugt werden können, denken. Diese H-Strahlen würden die Geschwindigkeit von der Ordnung 1,5 bis $2 \cdot 10^{10}$ haben. Nach den Ergebnissen der Thomson-Bohrschen Theorie ist zu schließen, daß der Ionisationswirkung nach solche Strahlen von den gleich schnellen β-Strahlen nicht zu unterscheiden wären. Was unsere geradlinigen Bahnen anbetrifft, so kann man in der Mehrzahl der Fälle behaupten, daß die Geschwindigkeit des ionisierenden Teilchens nicht mehr als nur um wenige Prozente von der Lichtgeschwindigkeit verschieden sein kann. Die Möglichkeit der Existenz ionisierender Strahlen von der oben vermuteten Art (welche vollkommen geradlinig sind, aber wie etwa 50 bis 100 kV schnelle β-Strahlen ionisieren) ist aber wohl nicht ausgeschlossen, und einige Aufnahmen scheinen auch solche Bahnen zu zeigen **.

Die zwei in Fig. 6 reproduzierten, ein Dublett bildenden Bahnen z. B. haben ein merklich verschiedenes Aussehen, und eine von ihnen, nämlich die an der Grenze des beleuchteten Gebietes liegende, scheint von mit größerer Dichte verteilten Ionen gebildet zu sein.

Die betrachtete Erscheinung war überhaupt nicht zu erwarten; als besonders überraschend ist aber das relativ sehr häufige Auftreten der „assoziierten“ Strahlen hervorzuheben ***.

Bemerkungen zur Methodik der Höhenstrahlungsmessung. Oben wurde angenommen, daß die durchdringenden kosmischen Strahlen in dem absorbierenden Medium sekundäre Comptonelektronen auslösen,

* Rutherford, l. c. S. 16.

** Im zentralen Teil einer der Aufnahmen, welche im Jahre 1927 von dem Verfasser publiziert wurden (ZS. f. Phys. **43**, 362, Fig. 7, 1927), sieht man einen solchen leider fast vertikal gerichteten und darum nur durch eine kurze Strecke repräsentierten Strahl, welcher (bei Stereoskopbetrachtung) vollkommen geradlinig zu sein scheint, dessen Ionisierungsvermögen aber von den nebenbei befindlichen Bahnen, deren Energie 100 bis 200 kV beträgt, nicht zu unterscheiden ist. Zu den sehr schnellen oder Ultra-β-Strahlen wurde diese Bahn nicht mitgezählt.

*** Es ist ja immer eine nicht kleine Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß nur ein Teil der mehreren Komponenten eines außerhalb der Kammer entstandenen Strahlenbündels die Kammer treffen wird.

welchen der beobachtete Ionisationseffekt zuzuschreiben ist. Wenn auch ein solcher Mechanismus der Ionisation dem Mechanismus der γ-Strahlenabsorption im Wesen völlig entspricht, so sind doch, der ganz ungewöhnlichen Größenordnung der in Betracht kommenden γ- und β-Energien zufolge, einige eigentümliche Erscheinungen vorauszusehen, welche aus der im γ-Gebiet gewonnenen Erfahrung nicht bekannt sind. Das wird z. B. ohne weiteres ersichtlich, wenn man die Reichweiten der betreffenden sekundären Elektronen abschätzt. Diese Abschätzung scheint auf Grund der bekannten Angaben über die β-Strahlenabsorption möglich zu sein. Aus den experimentellen Messungsergebnissen einerseits und der Bohrschen Theorie der Absorption der Korpuskularstrahlen andererseits folgt nämlich, daß die pro Wegeinheit absorbierte Energie des Strahlenteilchens näherungsweise proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit abnimmt und also bei der Annäherung an die Grenzgeschwindigkeit praktisch konstant bleibt *.

Der aus dem den Messungen zugänglichen Gebiet der β-Strahlgeschwindigkeiten extrapolierte Zahlenwert des betreffenden Energieverlustes beträgt nach C. T. R. Wilson ** etwa 1000 Volt/cm für Normalluft, was, der Größenordnung nach, mit den Ergebnissen der Nebelversuche, von welchen hier berichtet wird, in Übereinstimmung zu sein scheint.

Die Nebelaufnahmen zeigen ganz klar, daß die gesamte auf der Längeneinheit von hochgeschwinden geradlinigen Strahlen erzeugte Zahl der Ionenpaare sehr wenig verschieden von der Zahl der auf der Wegeinheit der schnellsten meßbaren β-Strahlen gefundenen Ionenzahl ausfällt. Für diese letzten Strahlenbahnen erlauben aber die Wilsonaufnahmen in einigen Fällen eine direkte Abzählung der deutlich aufgelösten Ionenpaare. Diese Abzählung ergibt Zahlenwerte von der Ordnung 40 Paar für Normalluft, was der Lenardschen Abschätzung entspricht und auch mit dem oben angegebenen Betrag des Energieverlustes (1000 Volt/cm) in Übereinstimmung zu sein scheint ***.

Wird diese letzte Zahl als der für den größeren Teil der Bahnlänge konstante Wert der pro Längeneinheit erlittenen Energieabnahme angenommen,

---

* Nach der Bohrschen Theorie eigentlich langsam anwächst.

** Proc. Cambr. Phil. Soc. **22**, 534, 1925.

*** Daß die Größenordnung (1000 Volt) richtig angegeben ist, daß nämlich der Geschwindigkeitsverlust größenordnungsmäßig nicht wesentlich höher ist, zeigt auch die Betrachtung der im Magnetfeld gewonnenen Spiralbahnen. Über die Größe der Geschwindigkeitsabnahme kann man in den Fällen direkt urteilen, wo mehrere Windungen bzw. eine beträchtliche Länge der schraubenartigen Strahlenbahn abgebildet ist.

so berechnet sich die „wahre“ Reichweite entsprechend dem oben angegebenen Werte (400000 kV) der mittleren Rückstoßenergie gleich $4 \cdot 10^5$ cm für Normalluft (etwa $^1/_2$ der Atmosphärenhöhe!), was einer Wasserschicht von $4{,}9 \cdot 10^2$ cm und 60 cm Blei (proportional der Konzentration der absorbierenden Elektronen umgerechnet) äquivalent ist*.

Auf Grund der durchgeführten Berechnung ist sofort ersichtlich, daß für den mittels der üblichen Meßinstrumente (3 mm starke Zinkwand z. B.) beobachteten Effekt der Höhenstrahlung nicht die Wandstrahlung, sondern die von der Umgebung kommende β-Strahlung verantwortlich ist (auch in dem Falle, wenn die Beobachtungen in freier Luft erfolgen), und es entsteht die Frage, in welchem Maße die Angaben der Ionisationsmethode von den Eigenschaften des das Meßinstrument umgebenden Mediums beeinflußt werden können.

Diesbezügliche Verhältnisse können in übersichtlicher Weise schematisch behandelt werden, wenn man folgende vereinfachende Annahmen macht: 1. Daß die sekundären Comptonelektronen in der Richtung der primären „Ultra-γ-Strahlen“ emittiert werden, und 2., daß auf dem größten Teil seiner Weglänge die Bahn des sekundären β-Teilchens geradlinig ist**.

Mit Hilfe dieser Annahmen kann man in folgender Weise in einem Punkte P des absorbierenden Mediums die Intensität der Sekundärstrahlung (welcher der beobachtete Ionisationseffekt proportional anzunehmen ist) angeben:

$$i_\omega \, d\omega = d\omega \int_0^M K J_0 e^{-\mu(M-m)} f(m) \, dm,$$

$$m = \int_0^r \varrho \, dr; \quad M = \int_0^\infty \varrho \, dr$$

---

* Nach der Bohrschen Formel für die Reichweiten in Luft findet man drei- bis viermal kleinere Werte. Nun ergibt aber diese Formel, ihrer Ableitung zufolge, nur einen Näherungswert, und zwar nur eine untere Grenze (vgl. W. F. G. Swann, Phil. Mag. **47**, 318, 1924). Der Vergleich mit der Erfahrung für kleinere β-Geschwindigkeiten hat außerdem gezeigt, daß die nach Bohr berechneten Werte zu niedrig ausfallen.

** 1. Daß die erste Annahme näherungsweise realisiert ist, folgt aus den bekannten experimentellen und theoretischen Ergebnissen (alle Theorien des Comptoneffekts führen zu dieser Forderung). Nach Klein-Nishina z. B. werden zwischen 0 und 10^0, für $\lambda = 0{,}02$ X-E., — 84 %, zwischen 10 bis 20^0 — 12 % der gesamten sekundären Strahlen emittiert.

2. Wenn, wie im Texte angenommen, die pro Wegeinheit gerechnete Abnahme der Energie eines Ultra-β-Teilchens auf dem größten Teil seines Weges konstant ist, so kann man leicht die Wahrscheinlichkeit der Einzelstreuung unter dem gegebenen Winkel ϑ nach den bekannten Formeln berechnen. Wenn die Anfangsenergie gleich $4 \cdot 10^8$ Volt angenommen wird, so ergibt sich die für $^3/_4$ der Bahnlänge berechnete Wahrscheinlichkeit einer Kernablenkung $> 10^0$ gleich 0,1.

(r ist der von dem Punkte P fortgerichtete Radiusvektor, $d\omega$ der räumliche Öffnungswinkel des elementaren Strahlenkegels), i_ω ist die Intensität der sekundären Elektronenstrahlung im Punkte P in der gewählten Richtung (entgegen dem Radiusvektor r). J_0 ist die Intensität der primären Strahlung in derselben Richtung, an der Grenze des absorbierenden Mediums gemessen, ϱ ist die Zahl der absorbierenden Elektronen in der Volumeneinheit, μ der Absorptionskoeffizient der primären Strahlen, und $f(m)$ eine Funktion, welche das Absorptionsgesetz der sekundären Strahlen ausdrückt. Die Absorption der primären Energie ist proportional der Zahl der absorbierenden Elektronen angenommen.

Der gewonnene Ausdruck kann wie folgt dargestellt werden:

$$i_\omega = C J_0 e^{-\mu M},$$

wo

$$C = \int_0^M K e^{\mu m} f(m)\, dm^*.$$

Diese Formel zeigt nun, daß man zu richtigen Ergebnissen gelangen würde, wenn man wie üblich angenommen hätte, daß unser Meßinstrument die primäre Intensität direkt angäbe, indem der Empfindlichkeitsfaktor der Größe C gleichzusetzen wäre, und die oben gestellte Frage reduziert sich auf die folgende, in welchem Maße dieser Faktor C von den Eigenschaften des Absorptionsmittels (von der Dichte in erster Reihe) abhängen kann.

Diese letzte Frage ist sofort zu beantworten. In dem Maße, in welchem man annehmen kann, daß nicht nur die Absorption der primären, sondern auch der sekundären, korpuskularen Strahlen nur durch die Zahl der absorbierenden Elektronen bestimmt ist [also die Funktion $f(m)$ für verschiedene Atomarten dieselbe ist], ist der Faktor C für verschiedene Medien gleich groß und hängt nicht von der Dichte dieser Medien ab**. Ist dies der Fall, wie z. B. für verschiedene Absorbentien der gleichen Atomnummern von vornherein anzunehmen ist, so kann man auch keine Komplikation bei dem Übergang von einem Medium zu dem anderen (z. B. von Luft zu Wasser) erwarten***. A priori muß man aber erwarten, daß

---

* Für nicht zu kleine M wird C von M unabhängig.

** Wenn man nicht zu nahe an der Grenze der absorbierenden Schicht beobachtet.

*** Auf die mögliche Beeinflussung der Absorptionsversuche durch die sekundären Elektronen, welche die Wände des Meßinstruments durchdringen können, wurde von Millikan und Cameron im Jahre 1926 hingewiesen (Phys. Rev. **28**, 866, 1926). Gegen diese Annahme wurde dann von Hess (Phys. ZS. **28**, 882, 1927) der Einwand gemacht, daß man unter dieser Voraussetzung eine Vergrößerung des

die Funktion $f(m)$ für die Atome verschiedener Ordnungsnummern verschieden ausfällt, d. h. daß das Bremsvermögen von der Atomnummer des Absorbenten abhängig ist. Das Integral $\int_0^M k e^{\mu m} f(m)\, dm$, d. h. der betrachtete Empfindlichkeitsfaktor C, wird für Medien mit größerem reduzierten (pro Elektron gerechneten) Bremsvermögen kleiner ausfallen [ein schnellerer Abfall der Funktion $f(m)$].

Man kann also erwarten, daß, wenn die Absorptionskurven aufgenommen werden, indem die entsprechenden Intensitäten als Funktion der Zahl der absorbierenden Elektronen eingetragen werden, diese für verschiedene Medien ermittelten Kurven nicht zusammenfallen werden. In Analogie zu dem, was die Erfahrung über die Absorption der schnellsten β-Strahlen von gewöhnlichem Typus lehrt, kann man erwarten, daß im Falle der höheren Atomnummern das reduzierte Bremsvermögen höher*, und demzufolge die betrachteten Intensitäten, entsprechend dem kleineren Wert des Faktors C, für dieselben Abszissen niedriger ausfallen werden**, so wie es in Fig. 9 schematisch dargestellt ist.

Wenn man die Absorptionsversuche z. B. mit Blei im Meeresniveau durchführt, so wird man innerhalb einer „Übergangszone“ (von Luft zu

---

beobachteten Effekts erwarten könnte, falls man das Elektroskop mit einem nicht zu dicken Metallpanzer umhüllen würde, was aber tatsächlich nicht beobachtet wird. Daß eine solche Schlußfolgerung nicht richtig ist, ist aus den im Texte angeführten Erläuterungen ersichtlich. Man kann auch allgemeiner (ohne die oben im Texte gemachten Annahmen 1 und 2 heranzuziehen) behaupten: Die Ionisation in einem mit dem Stoff I erfüllten Raume, dessen Abmessungen klein im Vergleich zu den Reichweiten der ionisierenden sekundären Elektronen ist, hängt bei einer bestimmten in der Umgebung dieses Raumes herrschenden Intensität der Primärstrahlung nicht von der Dichte des umgebenden Mediums II ab, falls die Absorption der primären sowie auch der sekundären Strahlen als proportional der Zahl der absorbierenden Elektronen anzunehmen ist (und wenn das Medium II genug ausgedehnt ist).

* Die reduzierten „praktischen“ Reichweiten (der schnellsten β-Strahlen) sind für die Medien mit höheren Ordnungsnummern kleiner gefunden worden (vgl. W. Bothe, Handb. d. Phys., Bd. XXIV, S. 29; herausg. von H. Geiger und K. Scheel), was der Wirkung der Zerstreuung zuzuschreiben ist. In der im Texte durchgeführten schematischen Betrachtung ist der Einfluß der Streuung vernachlässigt worden. Es ist aber klar, daß, da das Absorptionsgesetz $f(m)$ willkürlich gewählt werden kann, dem Wesen nach die angeführten Folgerungen auch bei strengerer Betrachtung (ohne die zweite Annahme vorauszusetzen) bestehen bleiben werden, falls die „praktischen“ Reichweiten, so wie im Texte vermutet, von den Ordnungsnummern des Absorbers abhängen.

** Das also bei der Umhüllung des Elektroskops z. B. mit Blei seine Empfindlichkeit verringert.

Blei), deren Breite der „praktischen“ Reichweite * der sekundären Elektronen in Blei gleich ist, einen punktiert angedeuteten anomalen Abfall ** beobachten.

Die in Fig. 9 schematisch dargestellten ähnlichen Kurven und der daraus folgende anomale Abfall in der „Übergangszone“ wurden von Steinke auf Grund des umfangreichen, sehr sorgfältig untersuchten experimentellen Materials vermutet. Die von ihm in Anlehnung an die früher von Hoffmann ausgesprochene Idee gegebene Deutung, von welcher auch der Verfasser geleitet war, ist formal der hier skizzierten gewissermaßen analog. Für die betreffende Erscheinung werden ebenfalls sekundäre Strahlen verantwortlich gemacht. Es wird nämlich angenommen, daß die Angaben des Meßinstruments von der Überlagerung einer in der Übergangszone entstandenen, relativ weichen sekundären Strahlung wesentlich beeinflußt sind. Nach den oberen Ausführungen ist dagegen der ganze beobachtete Effekt einer korpuskularen Strahlung, welche von der Übergangszone herrührt, zuzuschreiben. In bezug auf die näheren Angaben über diese Erscheinungen und ihre Deutung sei auf die Arbeiten von Steinke *** und Myssowsky und Tuwim **** hingewiesen. Nach Steinke wird „durch diesen Streueinfluß ... die ganze Absorptionsmessung der durchdringenden Strahlung auf eine andere Grundlage gestellt“ †.

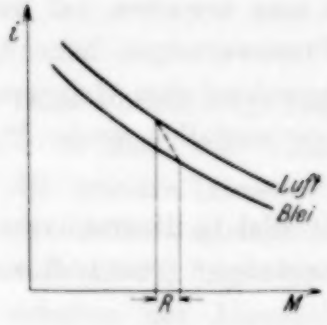


Fig. 9.

Daß diese Erscheinungen durch die Wirkung der Sekundärstrahlen erklärt werden müssen, scheint außer Zweifel zu sein. Von den zwei Möglichkeiten, diese Sekundärstrahlen als sekundäre Comptonelektronen oder sekundäre, durch Comptonprozesse erzeugte Streuquanten aufzufassen, ist aber die zweite, von Steinke und anderen vertretene, abzulehnen. Denn die Durchführung dieser Deutung ist nur dann möglich, wenn der Comptonschen Streustrahlung solche Eigenschaften zugeschrieben werden, welche ihr sicher nicht zukommen. Nach Steinke ist z. B. anzunehmen, daß die Intensität der pro Elektron gerechneten Streustrahlung mit

---

* Vermutlich mehr als 10 cm.

** Dieser Abfall braucht im allgemeinen nicht exponentiell zu sein, was auch nach Steinke (siehe weiter unten) für Eisen z. B. sicher nicht der Fall ist.

*** E. Steinke, l. c. **48**, 647, 1928.

**** L. Myssowsky und L. Tuwim, ZS. f. Phys. **50**, 273, 1928.

† E. Steinke, l. c. S. 670.

wachsender Atomnummer abnimmt, was aber auf Grund der Gesamtheit der bekannten Erfahrungstatsachen für eine so harte Strahlung wie die Ultra-γ-Strahlung nicht zu erwarten ist*.

Besonders aus Intensitätsgründen scheint diese Annahme nicht zuverlässig zu sein, was ganz klar sich herausstellt, sobald die betreffenden Ausführungen quantitativ gefaßt werden.

Nach Myssowsky und Tuwim z. B. soll die vermutete Streustrahlung folgenden Forderungen genügen, um die Erfahrungstatsachen zu erklären. Dem Durchdringungsvermögen nach soll diese Strahlung den gewöhnlichen γ-Strahlen ähnlich sein, also eine Wellenlänge haben, welche 20- bis 200 mal größer als die primäre ist. Die Energie dieser Streustrahlen soll aber nicht klein sein im Vergleich zu der in derselben absorbierenden Schicht durch die Streuwirkung von dem primären Bündel entzogenen Energie. Nach den Theorien des Comptoneffekts ist dagegen zu erwarten, daß einer solchen, wie es angenommen wird, durch konsekutive Comptonprozesse erzeugten sekundären Strahlung im Vergleich zu der absorbierten primären Strahlung eine verschwindend kleine Wirkung zukommen soll** (auch wenn man das höhere Ionisierungsvermögen der weicheren Anteile berücksichtigt). Ohne auf Einzelheiten einzugehen, kann man wohl behaupten, daß, wenn die von Steinke vermuteten sekundären Wirkungen reell sind, der Mechanismus des Absorptionsvorganges von dem bekannten Mechanismus der Comptonstreuung durchaus verschieden ist. Der auf der Extrapolation aus dem γ-Gebiet fußenden Auffassung der „Ultra-γ-Strahlerscheinungen" wäre dann der Boden gänzlich entzogen.

Die Entscheidung der Frage nach der Natur der betrachteten Wirkungen würde wohl von prinzipieller Bedeutung sein. Die oben dargelegte Erklärung scheint naturgemäß aus den üblichen Annahmen über den Mechanismus des Absorptionsvorganges zu folgen. Für ihre Haltbarkeit ist die Frage nach der Größenordnung der Reichweiten der Comptonelektronen wesentlich. Nach den kürzlich von Kolhörster und Bothe*** mitgeteilten Ergebnissen scheint eine unmittelbare experimentelle Ermittlung dieser Reichweiten möglich zu sein.

* Bei der oben durchgeführten Betrachtung ist auch diese Unabhängigkeit (des oben eingeführten Koeffizienten K von der Atomnummer) vorausgesetzt. Die im vierten Abschnitt beschriebenen Tatsachen können aber zur Vermutung einer merklichen Kernbetätigung Anlaß geben. Wenn das der Fall ist, so kann auch eine Abhängigkeit des Faktors K von der Kernladung bestehen. Der Absorptionsvorgang würde dann nicht von den üblichen Formeln der Comptonschen Theorie beschrieben werden.

** Vgl. Millikan und Cameron, l. c. **28**, 865, 1926.

*** W. Kolhörster und W. Bothe, Naturw. **16**, 1045, 1928.

Es ist vielleicht auch eine Möglichkeit vorhanden, die Frage nach der Natur der betreffenden Sekundärstrahlung experimentell zu prüfen. Wenn tatsächlich das Durchdringungsvermögen der sekundären Elektronen von der vermuteten Größenordnung ist, wird es vielleicht möglich sein, das innere, in dem bis zur Sättigung magnetisierten Eisen vorhandene Feld (die magnetische Induktion) für die Beeinflussung der betreffenden Elektronenströmung auszunutzen, obschon auch ein solches Feld eigentlich zu schwach ausfällt. Es scheint, daß bei Verwendung einer so feinen Apparatur wie die, welche Herr Steinke in seinen Händen hat, diese Experimente prinzipiell möglich sind.

Herrn Prof. Dr. W. R. Bursian bin ich für die mir geleistete Hilfe bei der Abfassung dieses Berichtes zu tiefstem Danke verpflichtet.

Leningrad, Phys.-Techn. und Polytechn. Institut, 5. Febr. 1929.

Über den Durchgang von Kathodenstrahlen durch gitterförmige elektrische Felder.

Von **H. Bethe** in Frankfurt a. M.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1929.)

Es wird eine Theorie der Versuche von R. Hilsch und R. W. Pohl* über die Ablenkung von Kathodenstrahlen durch gitterförmige elektrische Felder mit makroskopischer Gitterkonstante gegeben. Die Theorie erklärt die Tatsache, daß die abgelenkten Strahlen nahezu dieselbe Schärfe besitzen wie die einfallenden; bezüglich der Größe der Ablenkung stimmt sie allerdings mit der Beobachtung nur teilweise überein. Zum Schluß wird erörtert, daß und warum makroskopische Ablenkungsversuche wie der von Hilsch und Pohl nicht als Analogon zur Beugung der de Broglie-wellen am Kristallgitter betrachtet werden dürfen.

R. Hilsch und R. W. Pohl haben kürzlich* die Ablenkung von Kathodenstrahlen durch makroskopische elektrische Gitterfelder untersucht. Die verwendeten „Gitter" bestanden aus 0,10 mm starken Drähten, welche in 0,40 mm Abstand voneinander ausgespannt und immer abwechselnd positiv und negativ aufgeladen waren. Fallen auf ein solches Gitter Elektronen von bestimmter Energie (670 Volt) auf, so werden sie natürlich — je nach der Stelle ihres Auftreffens — durch das zwischen den Drähten bestehende elektrische Feld nach rechts oder nach links abgelenkt. Die Schärfe des Kathodenstrahlbündels ergab sich nach der Ablenkung als nicht wesentlich vermindert gegenüber dem einfallenden Bündel; die Größe der Ablenkung wurde auf einem Auffangschirm gemessen.

1. Berechnung des Potentials des Gitterfeldes. Wir führen die folgenden Bezeichnungen ein:

a = Gitterkonstante = doppelter Abstand zwischen zwei benachbarten Drähten = 0,80 mm,
r = Radius der Drähte 0,05 mm,
P = Potential zwischen zwei benachbarten Drähten (42 bis 440 Volt),
E = Spannung, mit der die Elektronen beschleunigt wurden (670 Volt),
e, m = Ladung und Masse des Elektrons,
u = Potential des Gitterfeldes = $u(x, y)$.

* R. Hilsch und R. W. Pohl, Göttinger Nachrichten 1928, ausgegeben 14. Dezember 1928.

Die X-Achse liege in der Gitterebene senkrecht zu den Drähten, die Y-Achse senkrecht zur Gitterebene. Den Nullpunkt des Koordinatensystems legen wir in die Mitte eines negativ geladenen Drahtes.

Wir machen den Ansatz zunächst so, als ob die Ladung auf jedem Draht gleichmäßig über die Oberfläche verteilt wäre, und werden unten sehen, daß der Ansatz bei den von Hilsch und Pohl gewählten Dimensionen die eigentliche Randbedingung des Problems — Konstanz des Potentials auf der Drahtoberfläche — in guter Annäherung befriedigt. Für einen gleichmäßig geladenen Draht gilt nun bekanntlich das logarithmische Potential; es ist also z. B. das Potential des an der Stelle $(-na, 0)$ befindlichen, negativ geladenen Drahtes auf den Punkt $(x, 0)$ in der Gitterebene gleich

$$c \ln (na + x).$$

Das Gesamtpotential aller — positiven und negativen — Drähte des Gitters auf den gleichen Aufpunkt wird

$$u = c \ln \frac{x(a+x)(2a+x)\dots(a-x)(2a-x)\dots}{\left(\frac{a}{2}+x\right)\left(\frac{3a}{2}+x\right)\dots\left(\frac{a}{2}-x\right)\left(\frac{3a}{2}-x\right)\dots}. \tag{1}$$

Nun ist definitionsgemäß

$$\lim_{n\to\infty} \frac{1\cdot 2\cdot 3\cdot\dots\cdot n}{\frac{x}{a}\cdot\left(1+\frac{x}{a}\right)\cdot\dots\cdot\left(n-1+\frac{x}{a}\right)} = \Gamma\left(\frac{x}{a}\right),$$

also

$$u = c \ln \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}+\frac{x}{a}\right)\Gamma\left(\frac{1}{2}-\frac{x}{a}\right)}{\Gamma\left(\frac{x}{a}\right)\Gamma\left(1-\frac{x}{a}\right)},$$

und wegen

$$\Gamma\left(\frac{x}{a}\right)\Gamma\left(1-\frac{x}{a}\right) = \frac{\pi}{\sin \pi \frac{x}{a}}$$

$$u = c \ln \frac{\sin \pi \frac{x}{a}}{\sin\left(\frac{\pi}{2} - \pi \frac{x}{a}\right)} = c \ln \operatorname{tg} \pi \frac{x}{a}. \tag{2}$$

Für das Potential in der X-Y-Ebene gilt die Laplacesche Gleichung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0.$$

Diese wird erfüllt, wenn (2) durch Einsetzen des Arguments $x + iy$ statt x in die komplexe Ebene fortgesetzt und der Realteil der so entstehenden Funktion $w(x + iy)$ als Potential angenommen wird.

$$w = u + iv = c \ln \operatorname{tg} \pi \frac{x + iy}{a}$$

$$= c \ln \frac{\mathfrak{Cof} \frac{\pi y}{a} \sin \frac{\pi x}{a} + i \mathfrak{Sin} \frac{\pi y}{a} \cos \frac{\pi x}{a}}{\mathfrak{Cof} \frac{\pi y}{a} \cos \frac{\pi x}{a} - i \mathfrak{Sin} \frac{\pi y}{a} \sin \frac{\pi x}{a}}.$$

$$u = \frac{c}{2} \ln \frac{\mathfrak{Sin}^2 \frac{\pi y}{a} + \sin^2 \frac{\pi x}{a}}{\mathfrak{Sin}^2 \frac{\pi y}{a} + \cos^2 \frac{\pi x}{a}} = \frac{c}{2} \ln \frac{\mathfrak{Cof} \frac{2\pi y}{a} - \cos \frac{2\pi x}{a}}{\mathfrak{Cof} \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi x}{a}}. \quad (3)$$

Wir merken für später gleich an:

$$v = c \operatorname{arctg}\left(\mathfrak{Tg} \frac{\pi y}{a} \operatorname{ctg} \frac{\pi x}{a}\right) + c \operatorname{arctg}\left(\mathfrak{Tg} \frac{\pi y}{a} \operatorname{tg} \frac{\pi x}{a}\right),$$

$$v = c \operatorname{arctg} \frac{\mathfrak{Sin} \frac{2\pi y}{a}}{\sin \frac{2\pi x}{a}}. \quad (4)$$

Unser eigentliches Problem ist die Lösung der Laplaceschen Gleichung in der Ebene mit der Grenzbedingung, daß das Potential auf den kreisförmigen Querschnitten der Drähte konstant ist. Wir müssen demnach die Form der Potentialflächen untersuchen:

$$\frac{\mathfrak{Sin}^2 \frac{\pi y}{a} + \sin^2 \frac{\pi x}{a}}{\mathfrak{Sin}^2 \frac{\pi y}{a} + \cos^2 \frac{\pi x}{a}} = \text{const} = \gamma,$$

$$(1 - \gamma) \mathfrak{Sin}^2 \frac{\pi y}{a} + (1 + \gamma) \sin^2 \frac{\pi x}{a} = \gamma.$$

Für kleine γ und entsprechend kleine Entfernungen vom Koordinatenursprung sind die Potentiallinien Kreise, um bei größerer Entfernung vom Mittelpunkt des Drahtes in kompliziertere, ellipsenähnliche geschlossene Kurven überzugehen, deren größere Achse die Y-Achse ist (Fig. 1). Das Verhältnis der Halbachsen einer Äquipotentiallinie, y_0 und x_0, ergibt sich aus der Bedingung

$$u(x_0, 0) = u(0, y_0),$$

$$\operatorname{tg} \frac{\pi x_0}{a} = \mathfrak{Tg} \frac{\pi y_0}{a}.$$

Hieraus ergibt sich für die kleine x_0

$$x_0\left(1+\frac{1}{3}\left(\frac{\pi x_0}{a}\right)^2+\cdots\right)=y_0\left(1-\frac{1}{3}\left(\frac{\pi y_0}{a}\right)^2\pm\cdots\right)=z_0.$$

Die in der Gitterebene gelegene Halbachse x_0 der Potentiallinie ist also relativ um rund $\frac{1}{3}\left(\frac{\pi z_0}{a}\right)^2$ kleiner, die dazu senkrechte Halbachse y_0 um ebensoviel größer als die „mittlere" Halbachse z_0. Im Falle der Versuche von Hilsch und Pohl interessiert vor allem diejenige Potentialfläche, deren mittlere Halbachse mit dem Radius der Drähte

$$r = 0{,}05\,\text{mm}$$

übereinstimmt: Mit der Gitterkonstante

$$a = 0{,}80\,\text{mm}$$

ergibt sich für die relative Abweichung der kleinsten Achse der Potentiallinie von der mittleren

$$1{,}3\,\% = 0{,}65\,\mu;$$

d. h. die Äquipotentialflächen stimmen mit dem kreisförmigen Drahtquerschnitt bis auf minimale Abweichungen überein, welche sicher kleiner sind als die Unregelmäßigkeiten der Drähte.

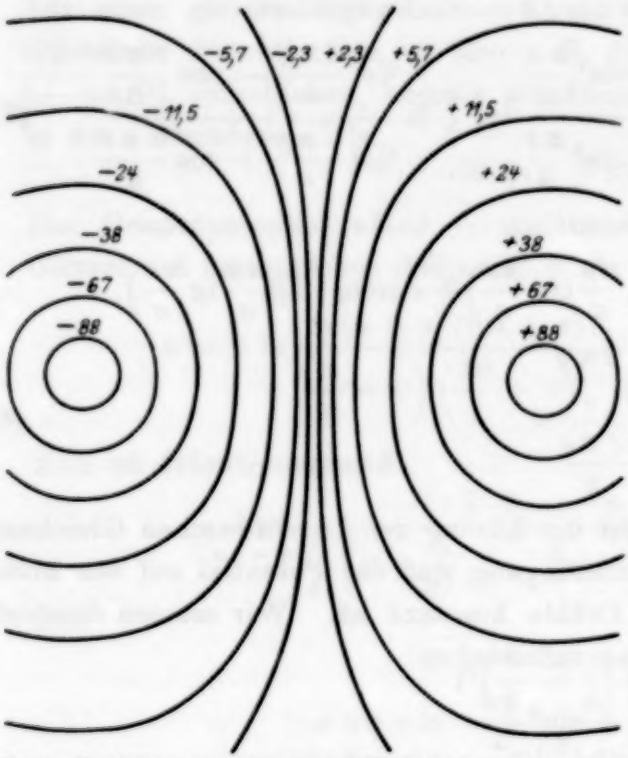


Fig. 1. Aquipotentiallinien in der Hilsch-Pohlschen Versuchsanordnung. Die Zahlen geben das Potential in willkürlichen Einheiten an.

Die Konstante c erhalten wir aus der Bedingung, daß das Potential auf unserem Draht gleich $-\frac{P}{2}$ sein soll:

$$-\frac{P}{2}=c\ln\operatorname{tg}\frac{\pi x_0}{a}=c\ln\frac{\pi z_0}{a}=c\ln\frac{\pi r}{a},$$

$$c=\frac{P}{2\ln\frac{a}{\pi r}}. \tag{5}$$

2. Zur Berechnung der Ablenkung des Elektrons im Gitterfeld haben wir

$$\ddot{x} = \frac{e}{m}\frac{\partial u}{\partial x}, \qquad \ddot{y} = \frac{e}{m}\frac{\partial u}{\partial y}.$$

Hieraus ergibt sich natürlich das Energieintegral

$$\dot{x}^2 + \dot{y}^2 = 2\frac{e}{m}(E + u). \tag{6}$$

Für den Ablenkungswinkel α haben wir

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d}{dt}\operatorname{arctg}\frac{\dot{x}}{\dot{y}} = \frac{\dot{y}\ddot{x} - \dot{x}\ddot{y}}{\dot{x}^2 + \dot{y}^2}.$$

Wir erinnern uns, daß u der Realteil der komplexen Funktion

$$w(x + iy) = u + iv$$

ist, so daß

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}, \qquad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x},$$

also

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{e}{m}\frac{\partial v}{\partial y}\dot{y} + \frac{e}{m}\frac{\partial v}{\partial x}\dot{x}}{2\frac{e}{m}(E + u)} = \frac{dv}{2(E + u)\,dt}. \tag{7}$$

Solange also das Potential u des Gitters keine Rolle spielt gegenüber der Anfangsenergie E der Elektronen, gilt unabhängig von dem Wege, den die Elektronen nehmen:

$$\alpha_2 - \alpha_1 = \frac{v_2 - v_1}{2E}. \tag{8}$$

Nun ist aber für $0 < x < \frac{a}{2}$, $y > 0$ stets $v > 0$ und

$$\lim_{y \to +\infty} v(x, y) = +\frac{\pi}{2}c.$$

Denselben Wert hat

$$\lim_{x \to +0} v(x, y) = \lim_{x \to a - 0} v(x, y) = +\frac{\pi}{2}c.$$

Für negative y kehren sich die Vorzeichen um, ebenso für $\frac{a}{2} < x < a$, $y > 0$.

Die ganze X-Y-Ebene läßt sich in Streifen teilen durch Linien, welche in den Gitterpunkten auf der Gitterebene senkrecht stehen (Fig. 2) und an deren Grenze v jedesmal eine Sprungstelle* besitzt. Tritt nun die

* Die Sprungstellen von v haben natürlich auf die Ablenkung keinerlei Einfluß.

Bahn des Elektrons aus dem Unendlichen oder aus einem Nachbarstreifen in einen bestimmten Streifen ein und verläßt diesen auf derselben Seite der Gitterebene, so ist für das in dem betreffenden Streifen liegende Stück der Bahn

$$\int dv = 0.$$

Tritt aber das Elektron in einem bestimmten Streifen von negativen y her durch das Gitter hindurch, so ist

$$\int dv = \pm \pi c,$$

je nachdem ob beim Durchtritt der nächste rechte Gitterdraht positiv oder negativ geladen ist. Die Ablenkung des Kathodenstrahls wird damit

$$\alpha = \pm \frac{\pi c}{2E} = \pm \frac{\pi P}{4E \ln \frac{a}{\pi r}}. \tag{9}$$

In der von uns durchgeführten Näherung ist α unabhängig von dem speziellen Wege, den die Elektronen nehmen, d. h. die Schärfe des Bündels bleibt erhalten. Sobald dagegen das Gitterpotential u neben E in Frage kommt, findet eine Verbreiterung des Bündels statt und gleichzeitig eine Verminderung der mittleren Gesamtablenkung. Denn die meisten Elektronen werden durch Anziehung in Gebiete hohen Potentials u gelangen und werden infolge der hierdurch erzielten höheren Geschwindigkeit weniger abgelenkt [vgl. Formel (7)]. Daß die Schärfe de facto fast vollkommen erhalten bleibt, liegt auch daran, daß das Potential u sehr rasch mit der Entfernung vom Gitterdraht abklingt und die meisten Elektronen infolgedessen gar keine wesentliche Änderung ihrer kinetischen Energie erfahren.

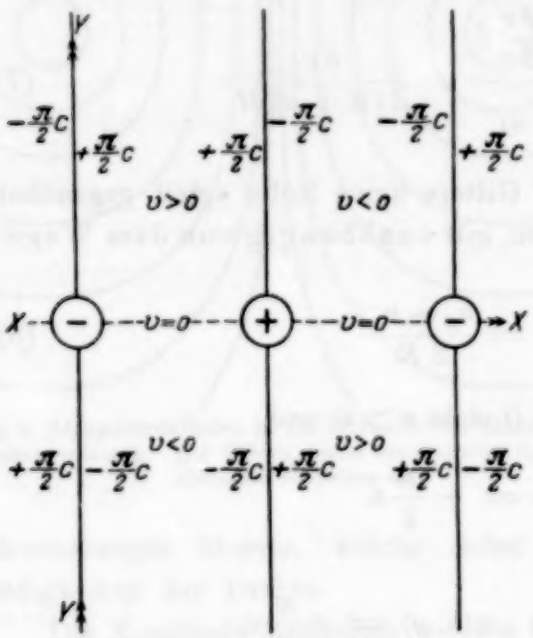


Fig. 2. Verlauf der Funktion $v(x, y)$.

3. Vergleich mit der Beobachtung. Für den ersten der von Hilsch und Pohl beschriebenen Versuche (Ablenkung durch ein Gitter

der beschriebenen Art, $P = 440$ Volt) ergibt sich aus der Formel (9) $\alpha = \pm 0{,}315$, entsprechend einer Ablenkung des Bildes auf dem 13 cm entfernten Auffangschirm um 42 mm. Dies steht in genügender Übereinstimmung mit der beobachteten Ablenkung um 34 mm, wenn man bedenkt, daß P recht erheblich gegenüber E ist, und infolgedessen die meisten Elektronen in der Nähe des positiven Drahtes vorbeifliegen und infolgedessen weniger abgelenkt werden, als nach (9) zu erwarten wäre.

Werden zwei Gitter hintereinandergeschaltet, so sollte man außer einem unabgelenkten Strahl zwei abgelenkte erwarten, deren Ablenkung genau den doppelten Betrag der durch ein einziges Gitter bewirkten hat. Das würde nach (9) für $P = 102$ Volt, $E = 670$ Volt eine Ablenkung von 19 mm erwarten lassen gegenüber 32 mm beobachteter Ablenkung, für $P = 42$ Volt 8 gegenüber 11 beobachtet*. Die Unstimmigkeit ist nicht recht verständlich, besonders da auch der schräge Einfall der Elektronen auf das zweite Gitter keinen Einfluß auf die Ablenkung haben dürfte. Bemerkenswert ist, daß die Experimente mit einem und mit zwei Gittern unter sich nicht übereinstimmen und nicht etwa nur Divergenzen gegenüber der Theorie zeigen. Denn eine Ablenkung von 34 mm tritt mit einem Gitter bei 440 Volt Spannung auf; bei zwei Gittern ist zur Erzielung der gleichen Ablenkung nur eine Spannung von etwas über 100 Volt erforderlich, also $^1/_4$, während man die halbe Spannung als erforderlich betrachten müßte. Es erscheint auch beinahe ausgeschlossen, daß die beiden Gitter sich irgendwie gegenseitig beeinflussen, da schon in ganz kleinen Entfernungen von der Gitterebene (von der Größenordnung der halben Gitterkonstante) das Gitterfeld nahezu Null ist — d. h. um sich zu beeinflussen, müßten die Gitter einander auf weniger als 1 mm genähert werden.

4. Beziehung zur Elektronenbeugung an Kristallen. Es wird von Hilsch und Pohl zur Diskussion gestellt, ob die von ihnen beschriebenen Versuche der makroskopische Grenzfall der Elektronenbeugung an Kristallen sind. Diese Frage scheint mir zu verneinen zu sein. Der makroskopische Grenzfall der Elektronenbeugung an Kristallen wäre die quasi-optische Beugung an einem Strichgitter der Gitterkonstante a nach der Formel

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{a} = \frac{h}{mva} = \text{etwa } \frac{0{,}5 \cdot 10^{-8}}{0{,}8 \cdot 10^{-1}} = 0{,}6 \cdot 10^{-7}.$$

* Werden von P nach Hilsch und Pohl noch 13 Volt für die an der Drahtoberfläche sich ausbildende Doppelschicht in Abzug gebracht, so wird die Diskrepanz gegenüber der Theorie noch größer.

Charakteristisch für diese — nur wellenmechanisch verständliche — Beugung, die natürlich an makroskopischen Gittern wegen ihrer Kleinheit nicht beobachtbar ist, ist die Abhängigkeit von der Gitterkonstante; während die Hilsch-Pohlsche, klassisch-elektrodynamisch zu verstehende Ablenkung nur von der Struktur der „Gitterfurche" abhängt, d. h. von dem Verhältnis Drahtradius zu Gitterkonstante, dagegen gar nicht von der absoluten Größe der Gitterkonstante. Bei der mikroskopischen Wellenbeugung von Elektronen wiederum ist die Struktur der Gitterfurchen — d. h. die Größe und Form der Potentialschwankungen im Kristall — im wesentlichen nur für die Intensität der Beugungsbilder verantwortlich, genau wie im optischen Falle. Bei einer feineren Theorie ist allerdings zu berücksichtigen, daß sich der Hilsch-Pohlsche Effekt der Beugung „überlagern" wird; dies kommt in meiner Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen* dadurch zur Geltung, daß die Elektronenwelle unter dem Einfluß des dreifach periodischen Potentialfeldes im Kristall betrachtet wird. Dadurch ergibt sich eine — meist geringfügige — Abhängigkeit auch der Größe des Beugungswinkels von den Potentialschwankungen im Kristall; diese Abhängigkeit ist ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal gegenüber der „rein optischen" Beugung von Röntgenstrahlen in Kristallen. Zusammenfassend darf man cum grano salis sagen: Die Beugung der de Brogliewellen am Kristall ist die Superposition einer rein geometrisch zu behandelnden Interferenz von Wellen, deren Analogon die Lauesche Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen ist, und einer elektrodynamischen Ablenkung, deren Analogon im Makroskopischen der Versuch von Hilsch und Pohl wäre. Dabei ist der „wellenmäßige" Anteil der weitaus überragende.

* H. Bethe, Ann. d. Phys. 87, 55, 1928.

Das elektrische Moment von Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid.

Von **P. N. Ghosh, P. C. Mahanti** und **D. N. Sen Gupta** in Kalkutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Februar 1929.)

Die Arbeit handelt von der Bestimmung der permanenten Dipolmomente von Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid mittels einer Schwebungsnullmethode. Die wohlbekannte Debyesche Gleichung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\varrho} T = a + bT$$

wurde zur Berechnung der Momente benutzt, deren Werte sich zu $1{,}567 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. für Äthylenchlorid bzw. $2{,}045 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. für Äthylidenchlorid ergaben. Die vom Verfasser gemessenen elektrischen Momente für CH_3J, C_2H_5Br, C_2H_5J, CH_2Cl_2 und CH_2Br_2, die in einer früheren Arbeit veröffentlicht worden sind, und die von anderen Autoren stammenden Werte für andere organische Dämpfe werden diskutiert und es wird ein angenäherter Begriff von dem Bau dieser organischen Dämpfe gegeben.

Einleitung. In einer früheren Arbeit haben die Verfasser* über Messungen der Temperaturempfindlichkeit der Dielektrizitätskonstanten von C_2H_5Cl, C_2H_5Br und C_2H_5J berichtet und gezeigt, wie die Größe des Dipolmoments von der Asymmetrie abhängt, die beim Ersetzen eines der Wasserstoffatome in C_2H_6 durch die Halogene steigenden Atomgewichts entsteht. Es ist von Interesse, die Dipolmomente des Moleküls C_2H_6 zu bestimmen, in dem zwei Wasserstoffatome durch zwei Chloratome so ersetzt sind, daß Verbindungen genau gleicher Atomzahl und mit gleicher Atomart, aber verschiedener Anordnung in den Molekülen, z. B. $CH_2CH_2Cl_2$ und CH_3CHCl_2, gebildet werden.

Die bei dieser Untersuchung benutzte Anordnung ist die in der erwähnten Arbeit beschriebene. Der Schwebungston zwischen zwei Schwingungskreisen mit den Frequenzen $1{,}05 \cdot 10^6$ bzw. $1{,}051\,024 \cdot 10^6$ wird in Einklang mit einer mittels Röhre angeregten Stimmgabel der Frequenz 1024 gebracht und bei jeder Messung wird auf Schwebungsfreiheit beobachtet. Die Kapazitätsänderung des Kondensators durch die Einführung des Dampfes wird mittels einer geeichten variablen Kapazität, die auf $\pm 0{,}1\ \mu\mu F$ genau ist, kompensiert.

* P. C. Mahanti und D. N. Sen Gupta, Ind. Journ. Phys. **3**, 181, 1928, Nr. 2.

Versuchsergebnisse. Das elektrische Moment ist nach der Debyeschen Gleichung berechnet, die auf folgende Form gebracht ist:

$$\left.\begin{aligned}(\varepsilon-1)\frac{P_0 T^2}{P} &= \frac{4\pi N P_0 T_0}{M}\left(\nu' T+\frac{\mu^2}{3\varkappa}\right),\\ &= AT+B,\end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

mit

$$A=\frac{4\pi N P_0 T \nu'}{M},$$

$$B=\frac{4\pi N P_0 T_0}{3 M \varkappa}\mu^2,$$

$$=\frac{4\pi N T_0}{3\varkappa \cdot 22{,}4\cdot 10^3}\mu^2.$$

Das elektrische Moment ist also gegeben durch

$$\mu^2 = 0{,}004425\cdot 10^{-36} B. \qquad (2)$$

Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß die Theorie der Dielektrizitätskonstanten, wie sie von Van Vleck* und anderen durch Anwendung der Matrizenmechanik und von Manneback** und R. de L. Kronig*** durch Anwendung der Wellenmechanik entwickelt worden ist, zur selben Gleichung wie die klassische Theorie Debyes bei gewöhnlicher Temperatur führt.

Der Apparat wurde neu geeicht und für die D. E. K. der Luft unter Normalbedingungen fast der gleiche Wert gefunden wie früher, und zwar $\varepsilon = 1{,}000\,579\,7$. Dieser Wert verbürgt die recht gut angenäherte Genauigkeit der Eichung des Apparates.

Tabelle 1.

	T	P (mm)	$(\varepsilon-1)_{760}$	$\frac{(\varepsilon-1)P_0T^2}{P}$
$CH_3CH_2Cl_2$ (Äthylenchlorid) K. P. 84°	305	77	0,007 970	741
	322	66	0,007 269	753
	335	52	0,006 775	760
	356	61	0,006 084	771
	375	76	0,005 558	781
	392	75	0,005 183	795
CH_3CHCl_2 (Äthylidenchlorid) K. P. 58°	310	102	0,013 29	1281
	342	171	0,011 25	1317
	375,5	141	0,009 572	1350
	413	172	0,008 143	1391

* J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927; **30**, 31, 1927.
** C. Manneback, Phys. ZS. **27**, 563, 1926.
*** R. de L. Kronig, Nat. Acad. Proc. **12**, 488, 608, 1926.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die zweite Spalte bringt den Druck, unter dem der Dampf bei der Messung stand; die dritte Spalte den Wert von $(\varepsilon - 1)$ bei Atmosphärendruck. Die in der vierten Spalte enthaltenen Werte für $\frac{(\varepsilon - 1) P_0 T^2}{P}$ sind gegen die in der ersten Spalte verzeichneten Temperaturen in Fig. 1 aufgetragen.

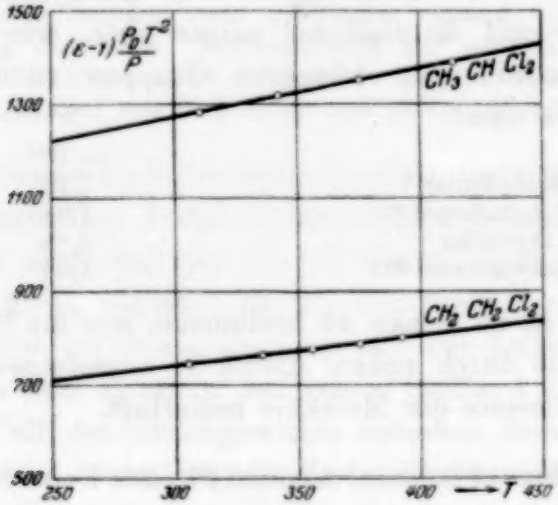


Fig. 1.

Die Werte für A, B, μ und $(\varepsilon - 1)_0$ bringt Tabelle 2. Die Chemikalien waren von Kahlbaum (reinste) bezogen.

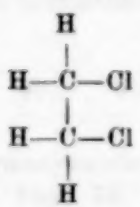
Tabelle 2.

	A	B	$(\varepsilon-1)_0$	$\mu \times 10^{18}$
$CH_2CH_2Cl_2$ . . .	0,625	550	0,000 228 9	1,56
CH_3CHCl_2 . . .	1,065	950	0,000 390 1	2,05

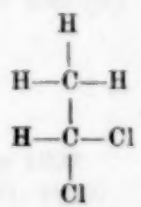
Schlußfolgerung. Zu der Annahme, daß der Betrag des permanenten Dipolmoments solcher Kohlenstoffverbindungen der Polarisierbarkeit der Kohlenstoffatome durch die Halogenatome in den Molekülen zuzuschreiben ist, sieht man, daß die Polarisierbarkeit in Äthylidenchlorid größer als in Äthylenchlorid ist.

Die von den Chemikern gegebenen Strukturformeln sind bekanntlich:

Äthylenchlorid:



und Äthylidenchlorid:



Im ersten Falle sind die beiden Chloratome an die beiden Kohlenstoffatome gebunden, während sie im zweiten Falle zum selben Kohlenstoffatom gehören; daher sind im ersteren Falle die zwischenatomaren Kräfte ausgeglichener als in letzterem. Auf die symmetrischere Anordnung der Atome im Äthylenchlorid ist sein kleineres Dipolmoment zurückzuführen.

Ähnliche Fälle von Verbindungen, z. B. Methyläther und Äthylalkohol, Äthyläther und Butylalkohol zeigen auch, wie die Einführung unsymmetrische Anordnungen bildender Gruppen zu höheren Dipolmomenten führt, und zwar

	$\mu \cdot 10^{18}$
Methyläther *	1,29
Äthylalkohol **	1,64
Äthyläther *	1,14
Butylalkohol ***	1,65

Es sind Versuche im Gange, zu bestimmen, wie die Polarisierbarkeit des Kohlenstoffatoms durch andere Atome in organischen Verbindungen die permanenten Momente der Moleküle beeinflußt.

University College of Science, Applied Physics Department, Kalkutta.

---

* H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **51**, 490, 1928.
** G. Falkenberg, Ann. d. Phys. **61**, 145, 1920.
*** L. Lange, ZS. f. Phys. **33**, 169, 1925.

Beiträge zur Thermodynamik der Gemische.

Von **V. Fischer** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 5. März 1929.)

Aufstellung der Gleichgewichtsbedingung zwischen einem Gemisch aus zwei Bestandteilen und einem der beiden Bestandteile, der mit dem Gemisch durch eine halbdurchlässige Wand in Berührung ist. Berechnung der Teildrucke eines Gases und des osmotischen Druckes einer verdünnten Lösung. Strenge Ableitung der van 't Hoffschen Gleichung. Zurückführung der verschieden definierten Konzentrationen auf die Volumen- bzw. Molkonzentration. Anwendungen auf wässerige Lösungen von Rohrzucker und Calciumferrocyanid.

1. Teildrucke und osmotische Drucke. Besteht ein Gemisch aus zwei Bestandteilen, 1 und 2, die durch eine halbdurchlässige Wand derart begrenzt sind, daß der Stoff 1 durch diese Wand ungehindert hindurchtreten kann, während sie für den Stoff 2 undurchlässig ist, so wird der Druck p des Gemisches innerhalb der halbdurchlässigen Wand verschieden von dem Druck p' des reinen Stoffes 1 außerhalb derselben.

Für den Fall des Gleichgewichts zwischen dem Gemisch und dem reinen Stoff 1 wird, wenn wir die Zustandsgrößen für den letzteren mit einem Indexstrich versehen,

$$p > p' \quad \text{und} \quad T = T', \tag{1}$$

und es muß nach Gibbs das thermodynamische Potential μ_{f_1} des Stoffes 1 im Gemisch gleich sein dessen thermodynamischem Potential φ'_{f_1} im reinen Zustand*. Daher

$$\mu_{f_1} = \varphi'_{f_1}. \tag{2}$$

Nun ist

$$\mu_{f_1} = \varphi_{f_1} + \vartheta_{f_1}{}^{**}. \tag{3}$$

Unter Berücksichtigung von (3) folgt aus (2)

$$\varphi_{f_1} - \varphi'_{f_1} = -\vartheta_{f_1}. \tag{4}$$

Für das Differential des thermodynamischen Potentials φ_{f_1} gilt nun allgemein, wenn s_{f_1} die Entropie und v_{f_1} den Rauminhalt je Masseneinheit des Stoffes 1 bedeuten,

$$d\varphi_{f_1} = -s_{f_1}\,dT + A v_{f_1}\,dp. \tag{5}$$

Integrieren wir unter Beachtung von (1) bei gleichbleibender Temperatur T zwischen den Grenzen p und p', so erhalten wir aus (5)

$$\varphi_{f_1} - \varphi'_{f_1} = A \int_{p'}^{p} v_{f_1}\,dp. \tag{6}$$

---

* J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, S. 100. Leipzig 1892.

** V. Fischer, ZS. f. Phys. **53**, 141, Gleichung (36) und (38), 1929.

Führen wir (6) in (4) ein, so wird

$$A \int_{p'}^{p} v_{f_1} \, dp = - \mathfrak{g}_{f_1}. \tag{7}$$

Ist die Mischungswärme

$$\mathfrak{q}_{f_1} = 0, \tag{8}$$

so ist

$$\mathfrak{g}_{f_1} = - T \mathfrak{e}_{f_1} = A R_1 T \ln z_{f_1}^{*}, \tag{9}$$

und Gleichung (7) geht damit über in

$$\int_{p'}^{p} v_{f_1} \, dp = - R_1 T \ln z_{f_1}. \tag{10}$$

2. Gasgemische. Kann auf die beiden Bestandteile 1 und 2 die Zustandsgleichung für vollkommene Gase angewendet werden, und setzen wir wieder statt des Index f den Index g, so ergibt sich aus (10)

$$R_1 T \int_{p'}^{p} \frac{dp}{p} = - R_1 T \ln z_{g_1},$$

mithin

$$\frac{p'}{p} = z_{g_1}. \tag{11}$$

Vertauschen wir die halbdurchlässige Wand durch eine solche, die das Gas 1 zurückhält und das Gas 2 durchläßt, dann folgt für das Gleichgewicht, wenn wir die Zustandsgrößen für den reinen Stoff 2 mit zwei Indexstrichen versehen,

$$\frac{p''}{p} = z_{g_2}. \tag{12}$$

Nachdem nun

$$z_{g_1} + z_{g_2} = 1 \tag{13}$$

ist, ergibt sich aus (11) und (12)

$$p' + p'' = p. \tag{14}$$

p' und p'' sind daher identisch mit den Teildrucken p_1 und p_2 der Stoffe 1 und 2 im Gemisch.

3. Verdünnte Lösungen. Wir betrachten nun den Fall, wo in einer großen Menge eines flüssigen Lösungsmittels eine geringe Menge eines nicht flüchtigen Stoffes gelöst enthalten ist, so daß sich über dem Gemisch nur der Dampf des Lösungsmittels bilden kann.

Die verdünnte Lösung sei umgeben von einer halbdurchlässigen Wand, die das Lösungsmittel ungehindert durchläßt, während sie den gelösten Stoff zurückhält. Es gilt dann wieder die Gleichung (7) bzw. (10).

---

* V. Fischer, ZS. f. Phys. **53**, 141, Gleichung (36) und (38), 1929.

Können wir die Veränderlichkeit des Rauminhalts des reinen Lösungsmittels mit dem Druck vernachlässigen, so erhalten wir aus (10)

$$v_{f_1}(p - p') = -R_1 T \ln z_{f_1}. \tag{15}$$

Wir setzen

$$p - p' = p'' \tag{16}$$

und schreiben für (15)

$$p'' v_{f_1} = -R_1 T \ln z_{f_1}. \tag{17}$$

Da das Lösungsmittel 1 innerhalb der halbdurchlässigen Wand unter keinem Überdruck steht, so rührt der Überdruck p'' der Lösung gegen den umgebenden Raum von dem gelösten Stoff 2 her. Man nennt p'' bekanntlich den osmotischen Druck.

Entwickeln wir $\ln z_{f_1}$ in einer Reihe, so ist

$$\ln z_{f_1} = 2\left[\frac{z_{f_1} - 1}{z_{f_1} + 1} + \frac{1}{3}\left(\frac{z_{f_1} - 1}{z_{f_1} + 1}\right)^3 + \cdots\right]. \tag{18}$$

Daraus folgt weiter

$$\ln z_{f_1} = 2\left[\frac{-z_{f_2}}{2 - z_{f_2}} + \frac{1}{3}\left(\frac{-z_{f_2}}{2 - z_{f_2}}\right)^3 + \cdots\right]. \tag{19}$$

Nach unserer Voraussetzung ist z_{f_1} wenig verschieden von 1, mithin z_{f_2} sehr klein. Wir können daher in (19) die höheren Potenzen und z_{f_2} gegen 2 vernachlässigen. Damit erhalten wir

$$\ln z_{f_1} = -z_{f_2}. \tag{20}$$

Führen wir (20) in Gleichung (17) ein, so geht sie über in

$$p'' v_{f_1} = R_1 T z_{f_2}. \tag{21}$$

Nun ist in unserer bisherigen Schreibweise

$$\bar{v}_f = m_1 z_{f_1} v_{f_1} + m_2 z_{f_2} v_{f_2}. \tag{22}$$

Nachdem für eine verdünnte Lösung z_{f_1} nahe gleich 1 und z_{f_2} nahe gleich 0 ist, können wir (22) auch angenähert schreiben

$$\bar{v}_f = m_1 v_{f_1}. \tag{23}$$

Nehmen wir ferner an, daß sich der spezifische Rauminhalt des reinen Lösungsmittels in der Lösung nicht ändert, so wird

$$v_{f_1} = v_{f_1}. \tag{24}$$

Führen wir (23) und (24) in Gleichung (21) ein, und beachten wir, daß

$$m_1 R_1 = 848 \tag{25}$$

ist, so folgt

$$p'' \bar{v}_f = 848\, T z_{f_2}. \tag{26}$$

Ist nun in x Molen des Lösungsmittels ein Mol des gelösten Stoffes enthalten, so ist der Rauminhalt $\overline{V_f}$ dieser Lösung

$$\overline{V_f} = (x m_1 + m_2) v_f = x m_1 v_{f_1} + m_2 v_{f_2}. \tag{27}$$

Andererseits folgt unter Berücksichtigung von

$$x = \frac{z_{f_1}}{z_{f_2}} \tag{28}$$

aus (22)

$$\overline{v}_f = (x m_1 v_{f_1} + m_2 v_{f_2}) z_{f_2}. \tag{29}$$

Aus (27) und (29) ergibt sich

$$\overline{v}_f = \overline{V_f} \cdot z_{f_2}. \tag{30}$$

Mit (30) geht (26) über in die bekannte van 't Hoffsche Gleichung für verdünnte Lösungen:

$$p'' \overline{V_f} = 848 T^*. \tag{31}$$

Es kommt noch eine Konzentration zur Anwendung, die mit c bezeichnet wird und die wir erhalten, wenn wir

$$m_{f_1} = 1000, \tag{32}$$

$$m_{f_2} = c m_2 \tag{33}$$

setzen, d. h. es sind in 1000 g des Lösungsmittels c Gramm-Mol des gelösten Stoffes enthalten. Damit wird

$$z_{f_1} = \frac{\frac{m_{f_1}}{m_1}}{\frac{m_{f_1}}{m_1} + \frac{m_{f_2}}{m_2}} = \frac{1000}{1000 + m_1 c}, \tag{34}$$

$$z_{f_2} = \frac{m_1 c}{1000 + m_1 c}. \tag{35}$$

Führen wir (35) in Gleichung (21) ein, so folgt

$$p'' v_{f_1} (1000 + m_1 c) = R_1 T m_1 c. \tag{36}$$

Ist $m_1 c$ vernachlässigbar klein gegen 1000, so geht (36) über in

$$1000 p'' v_{f_1} = 848 T c. \tag{37}$$

Es ist ferner der Rauminhalt $\overline{\mathfrak{V}_f}$ einer Lösung von 1000 g Lösungsmittel und c Mol gelösten Stoffes

$$\overline{\mathfrak{V}_f} = (1000 + m_2 c) v_f. \tag{38}$$

---

* Gleichung (17) wurde bereits von van Laar und Gleichung (31) von Helm aus dem Satz von Gibbs abgeleitet. Siehe J. J. van Laar, Über die genauen Formeln für den osmotischen Druck, ZS. f. phys. Chem. **15**, 465, 1894, und G. Helm, Grundzüge d. math. Chem., S. 108, Leipzig 1894.

Nun wird nach (34) und (35)

$$\frac{z_{f_1}}{z_{f_2}} = \frac{1000}{m_1 c} = x. \tag{39}$$

Damit folgt aus (27)

$$\overline{V}_f = \frac{1}{c}(1000 + m_2 c)\, v_f. \tag{40}$$

Der Vergleich von (38) und (40) ergibt

$$\overline{\mathfrak{V}}_f = c\, \overline{V}_f. \tag{41}$$

Mit (41) erhalten wir aus Gleichung (31)

$$p'' \overline{\mathfrak{V}}_f = 848\, T c. \tag{42}$$

Die Gleichungen (31) und (42) gelten, entsprechend der Ableitung von (26) aus (21), unter der Voraussetzung, daß der Rauminhalt der Lösung nicht wesentlich verschieden von dem des reinen Lösungsmittels ist.

Es findet noch die folgende Konzentration Verwendung, die mit c' bezeichnet sei, wobei c' die Anzahl Mole des gelösten Stoffes in 1 Liter der Lösung bedeutet. Bezeichnen wir das spezifische Gewicht der Lösung mit γ, so ist

$$m_{f_2} = m_2 c', \tag{43}$$

$$m_{f_1} = \gamma - m_2 c'. \tag{44}$$

Daher wird

$$z_{f_2} = \frac{m_1 c'}{m_1 c' + m_{f_1}}. \tag{45}$$

Aus (45) und (35) folgt

$$\frac{c'}{c} = \frac{m_{f_1}}{1000}. \tag{46}$$

Führen wir (45) in Gleichung (21) ein, so erhalten wir

$$p'' v_{f_1}(m_{f_1} + m_1 c') = 848\, T c'. \tag{47}$$

Können wir $m_1 c'$ gegen m_{f_1} vernachlässigen, so wird

$$p'' v_{f_1} m_{f_1} = 848\, T c'. \tag{48}$$

Mit (46) geht Gleichung (48) in (37) über.

Aus (45) folgt

$$\frac{z_{f_1}}{z_{f_2}} = \frac{m_{f_1}}{m_1 c'} = x. \tag{49}$$

Führen wir (49) in (27) ein, so wird unter Beachtung von (44)

$$\overline{V}_f = \frac{1}{c'}\gamma v_f = \frac{1}{c'}. \tag{50}$$

Damit geht (31) über in

$$p'' = 848\, T c'. \tag{51}$$

Gleichung (51) gilt ebenso wie (31) und (42) unter der Voraussetzung, daß der Rauminhalt der Lösung nicht wesentlich verschieden von dem des Lösungsmittels ist, also für sehr verdünnte Lösungen. Es wird dann auf Grund der Definition von c'

$$v_{f_1} m_{f_1} \sim 1 \text{ Liter},$$

womit Gleichung (48) in (51) übergeht. Der Geltungsbereich der Gleichungen (17), (21) und (37) ist daher größer als derjenige von (31), (42) und (51).

Aus den Gleichungen (17), (21) und (37) ergibt sich p'' in kg/m^2. Wollen wir p'' in Atm., bezogen auf 760 mm Hg, erhalten, wird

$$m_1 R_1 = 8{,}21. \tag{52}$$

Ist das Lösungsmittel Wasser, so folgt daraus

$$R_1 = \frac{8{,}21}{18} = 0{,}4561, \tag{53}$$

und es wird

$$v_{f_1} = 1000 \text{ cm}^3/\text{kg},$$

wobei dann die Gleichungen innerhalb der Temperaturgrenzen gelten, für die dieser Wert zutrifft.

Führen wir diese Werte in die Gleichungen (17), (21) und (37) ein, so gehen sie über in

$$p'' = -10{,}49\, T \lg z_{f_1}, \tag{54}$$

$$p'' = 4{,}561\, T z_{f_2}, \tag{55}$$

$$p'' = 0{,}0821\, T c. \tag{56}$$

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die osmotischen Drucke von Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, in wässerigen Lösungen nach den Versuchen von Morse* eingetragen und zum Vergleich die aus den Gleichungen (54) bis (56) berechneten Werte. Wir ersehen daraus, daß diese Werte ziemlich in gleicher Weise mit den Versuchswerten übereinstimmen, und daß die Übereinstimmung mit wachsender Temperatur ebenfalls wächst. Die Gleichungen (54) bis (56) ergeben ein lineares Anwachsen des osmotischen Druckes mit der Temperatur bei gleichbleibender Konzentration. Die Versuchswerte ergeben ein solches lineares Anwachsen nicht, was auf den Einfluß der Mischungswärme q_{f_1} zurückzuführen ist. Der Vergleich der Werte von c mit den zugehörigen Werten von z_{f_1} zeigt, daß diese bzw. z_{f_2} einen besseren Maßstab für den Grad der Verdünnung geben als die Werte von c.

---

* Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. II, herausgegeben von W. A. Roth und K. Scheel. Berlin 1923.

Tabelle 1.

z_{f_1}	c	0°				20°			
		Morse	Gl. (54)	Gl. (55)	Gl. (56)	Morse	Gl. (54)	Gl. (55)	Gl. (56)
0,9982	0,1	2,462	2,234	2,241	2,241	2,590	2,397	2,405	2,406
0,9964	0,2	4,722	4,496	4,483	4,483	5,064	4,826	4,811	4,811
0,99285	0,4	9,442	8,921	8,903	8,965	10,137	9,574	9,555	9,622
0,9893	0,6	14,381	13,374	13,323	13,448	15,388	14,354	14,299	14,433
0,9858	0,8	19,476	17,785	17,681	17,931	20,905	19,087	18,976	19,244
0,9823	1	24,825	22,223	22,039	22,413	26,638	23,852	23,654	24,055

z_{f_1}	c	40°				60°			
		Morse	Gl. (54)	Gl. (55)	Gl. (56)	Morse	Gl. (54)	Gl. (55)	Gl. (56)
0,9982	0,1	2,560	2,561	2,570	2,570	2,717	2,725	2,734	2,734
0,9964	0,2	5,163	5,155	5,139	5,139	5,437	5,484	5,468	5,468
0,99285	0,4	10,599	10,228	10,207	10,279	10,866	10,882	10,860	10,936
0,9893	0,6	16,146	15,334	15,275	15,418	16,535	16,314	16,251	16,404
0,9858	0,8	21,803	20,390	20,272	20,558	22,327	21,693	21,567	21,871
0,9823	1	27,701	25,480	25,268	25,697	28,367	27,108	26,883	27,339

Ist die Mischungswärme q_{f_1} nicht zu vernachlässigen, und gehorcht der Dampf über dem Lösungsmittel den Gesetzen für vollkommene Gase, so können wir aus (7) eine Gleichung für den osmotischen Druck ableiten, indem wir die Beziehung benutzen, die zwischen der Konzentration z_{f_1} und dem Dampfdruck p_{g_1} über der Lösung besteht.

Für das Gleichgewicht zwischen einer Lösung, die einen nicht flüchtigen Stoff gelöst enthält, und dem Dampf des Lösungsmittels gilt unter Beachtung, daß hierfür

$$\mathfrak{g}_{g_1} = 0$$

wird*,

$$A R_1 T \ln \frac{p_{s_1}}{p_{g_1}} = - \mathfrak{g}_{f_1}, \tag{57}$$

wobei p_{s_1} wieder den Dampfdruck über dem reinen Lösungsmittel bei der Temperatur T bedeutet.

Setzen wir voraus, daß die Veränderung des spezifischen Rauminhalts des Lösungsmittels in der Lösung vernachlässigbar gering ist, daß also

$$\mathfrak{v}_{f_1} = v_{f_1}$$

wird, so wird $\mathfrak{g}_{f_1}$ unabhängig von p**, und es folgt aus den Gleichungen (7) und (57)

$$\int_{p'}^{p} v_{f_1} d p = R_1 T \ln \frac{p_{s_1}}{p_{g_1}}. \tag{58}$$

* V. Fischer, ZS. f. Phys. **53**, 145, Gleichung (74), 1929.

** Derselbe, ebenda **48**, 706, 1928.

Ist die Veränderlichkeit des Rauminhalts des reinen Lösungsmittels mit dem Druck vernachlässigbar gering, so ergibt sich aus (58)

$$p'' v_{f_1} = R_1 T \ln \frac{p_{s_1}}{p_{g_1}}. \tag{59}$$

Dies ist die zweite bekannte Form der van 't Hoffschen Gleichung zur Berechnung des osmotischen Druckes.

Nun ist nach (27), wenn wir annehmen, daß nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch der gelöste Stoff in der Lösung seinen Rauminhalt nicht ändert, daß also sowohl v_{f_1} als auch v_{f_2} unabhängig von der Konzentration sind,

$$\frac{d\overline{V}_f}{dx} = m_1 v_{f_1} = m_1 v_{f_1}. \tag{60}$$

Damit geht Gleichung (59) über in

$$p'' = 848 \frac{dx}{d\overline{V}_f} T \ln \frac{p_{s_1}}{p_{g_1}}. \tag{61}$$

Für Wasser als Lösungsmittel und p'' bezogen auf 760 mm Hg ergibt sich aus Gleichung (59)

$$p'' = 10{,}49\, T \lg \frac{p_{s_1}}{p_{g_1}}. \tag{62}$$

Es wurden nun von Berkeley, Hartley und Burton* für wässerige Lösungen von Calciumferrocyanid, $Ca_2Fe(CN)_6$, mit den osmotischen Drucken auch die Dampfdrucke p_{s_1} und p_{g_1} über dem reinen Lösungsmittel und über der Lösung ermittelt. Die Konzentrationen sind dabei in Gramm gelösten Stoffes je 100 g Wasser gegeben. Damit wird

$$z_{f_1} = \frac{100\, m_2}{100\, m_2 + m_{f_2} m_1} = \frac{29\,203}{29\,203 + 18\, m_{f_2}}. \tag{63}$$

Tabelle 2.

z_{f_1}	m_{f_2}	$\frac{p_{s_1}}{p_{g_1}}$	p''	
			Berkeley	Gl. (62)
0,981	31,388	1,033 16	41,22	40,58
0,976	39,503	1,057 08	70,84	69,02
0,974	42,889	1,070 17	87,09	84,34
0,972	47,219	1,091 67	112,84	109,45
0,970	49,966	1,107 10	130,66	126,44

* Earl of Berkeley, E. G. J. Hartley and C. V. Burton, On the Osmotic Pressures of Aqueous Solutions of Calcium Ferrocyanide. Phil. Trans. (A) **209**, 177, 1909.

In Tabelle 2 sind die Versuchswerte von Berkeley, bezogen auf eine Temperatur von 0° C, und zum Vergleich die sich aus Gleichung (62) ergebenden Werte des osmotischen Druckes eingetragen. Die Abweichungen der berechneten Werte von den Versuchswerten rühren daher, daß in Gleichung (62) die Veränderung des spezifischen Rauminhalts des Lösungsmittels in der Lösung vernachlässigt ist.

Aus Gleichung (59) läßt sich eine Beziehung zwischen dem osmotischen Druck p'' und der Mischungswärme q_{f_1} ableiten, indem wir in diese die Kirchhoffsche Beziehung

$$q_{f_1} = A R_1 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{p_{s_1}}{p_{g_1}} \tag{64}$$

einführen. Es ergibt sich dann

$$q_{f_1} = A T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{p'' v_{f_1}}{T}. \tag{65}$$

Können wir die Veränderlichkeit des spezifischen Rauminhalts v_{f_1} mit der Temperatur T vernachlässigen, so vereinfacht sich Gleichung (65) zu

$$q_{f_1} = A v_{f_1} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{p''}{T}. \tag{66}$$

Über die Synthese von Elementen. II.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1929.)

In der vorliegenden Mitteilung werden folgende Fragen betrachtet: 1. Als Ursache der Atomkernsynthese im interstellaren Raume wird die Emission von Energie bei der Vereinigung eines Protons und Elektrons angenommen. Es wird gezeigt, daß die Massenverluste dabei annähernd dem Astonschen Experimentalgesetz folgen. 2. Es wird die Dicke der Schicht berechnet, welche die Höhenstrahlung emittiert. Es wird ein Wert von der Größenordnung des Galaktischen Sternsystems gefunden.

In der letzterschienenen Arbeit von Millikan und Cameron* wird die Möglichkeit der Protonenvereinigung zu Atomkernen verschiedener Elemente im interstellaren Raume diskutiert. Dabei wird auch auf die Schwierigkeit hingewiesen, die Ursache einer solchen Erscheinung zu finden. Diese Schwierigkeit besteht darin, daß bei der Annäherung gleichnamiger Ladungen aneinander eine relativ sehr große Energie verbraucht werden muß. Nimmt man an, daß die Elektronen und Protonen einen Spin haben, so ist es möglich, eine Bindung von gleichnamigen Ladungen durch magnetische Kräfte zu erwarten. Doch sind solche Kräfte der vierten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional und können deshalb nur bei sehr kleinen Entfernungen von der Größenordnung von 10^{-13} cm ins Spiel treten. Damit sich aber die Protonen bis zu einer solchen Entfernung nähern können, müssen sie eine entsprechende Energie haben.

Obwohl die Temperatur (soweit sie durch die Bewegungsenergie der Teilchen bestimmt wird) im interstellaren Raume den Wert von etwa 15000° hat**, ist die entsprechende Energie der Protonen noch viel zu klein, um die erwähnte Protonenvereinigung hervorrufen zu können.

Der mögliche Ausweg aus der genannten Schwierigkeit wurde schon im ersten Teile dieser Arbeit angedeutet. Man kann nämlich die Stadien der Protonenvereinigung sich folgendermaßen vorstellen: Im interstellaren Raume ist die Materie, wie bekannt, stark ionisiert. Es sind dort also relativ viele freie Protonen und Elektronen zu finden, welche sich einander anziehen. Wie im ersten Teile dieser Arbeit gezeigt worden ist, kann bei einer beträchtlichen Annäherung eines Protons und eines Elektrons eine sehr große Energie befreit werden. Würde diese Energie

* R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **32**, 533, 1928.
** A. S. Eddington, Der innere Aufbau der Sterne. 1928.

in Form eines Strahlungsquants emittiert werden, so würde das emittierende System durch Rückstoß auch eine bedeutende Geschwindigkeit v erhalten. Für den Fall, daß ein Proton und ein Elektron sich vereinigen, findet man

$$\left(H - \Delta m - \frac{U}{c^2}\right) v = \frac{h\nu}{c} = \Delta m \,.\, c. \tag{1}$$

Hier ist H die Protonenmasse (die Elektronenmasse wird nicht in Betracht gezogen), Δm die ausgestrahlte Masse und c die Lichtgeschwindigkeit. Da die Rechnung eine annähernde und v klein im Vergleich mit c ist, so wird die Masse H hier als konstant angenommen*. Die erhaltene kinetische Energie ist U. Der Wert $\frac{U}{c^2}$ ist dabei so klein, daß man auf ihn verzichten kann. Dann bekommt man:

$$U = \frac{(H - \Delta m) v^2}{2} = \frac{\Delta m \,.\, c^2}{2 (H - \Delta m)}. \tag{2}$$

Daraus ergibt sich:

$$\Delta m = \frac{\sqrt{U^2 + 2 c^2 U H} - U}{c^2}. \tag{3}$$

Bezeichnet man:

$$\Delta H = \frac{\Delta m}{N H},$$

wo N die Protonenzahl im Atomkern bedeutet, so erhält man:

$$\Delta H = \frac{\sqrt{U^2 + 2 c^2 U H} - U}{c^2 N H}. \tag{4}$$

Wir gehen jetzt zur Berechnung von U über. In erster Annäherung kann man auf magnetische Kräfte verzichten**. Außerdem kann man folgendes in Betracht ziehen. Ist die Zahl der freien, durch Elektronen nicht neutralisierten Protonen im Kerne gleich Z, so muß zur Vereinigung von $Z - 1$ Protonen Energie verbraucht werden.

Gemäß dem Gesagten ist diese Energie für das erste dieser Protonen gleich

$$\frac{e^2}{X},$$

* Es wäre nicht schwer, die Massenänderung in Betracht zu ziehen, doch würde man dadurch das schließliche Resultat kaum verbessern, da weiter eine solche Größe in die Formel kommt, die nur annähernd bekannt sein kann. Außerdem würde man bei der Rechnung eine Gleichung der vierten Potenz erhalten, welche in allgemeiner Form nicht lösbar ist.

** Eine exaktere Rechnung dieser Art ist für den Heliumkern im ersten Teile dieser Arbeit gegeben (ZS. f. Phys. **54**, 123, 1929).

wo X die Entfernung, auf welche ein Proton gebracht werden muß, um vom Kern aufgenommen zu werden, und e die Elementarladung bedeutet. Die Protonen und Elektronen, welche schon vereinigt sind, können als ein geschlossenes System betrachtet werden. Sind in diesem System n freie Protonen, so wird die Energie, welche nötig ist, um das Proton mit der Nummer $n+1$ herbeizubringen, gleich

$$\frac{n e^2}{X}$$

sein. Dabei ist

$$1 \geqq n \geqq Z - 1.$$

Die gesamte Energie, welche zum Kernaufbau nötig ist, ist also

$$U = \sum_{n=1}^{n=Z-1} \frac{n e^2}{X} = \frac{(Z^2 - Z)\, e^2}{2X}, \tag{5}$$

wenn man X als konstant annimmt.

Danach erhält man aus Formel (4):

$$\Delta H = \frac{\sqrt{\frac{(Z^2 - Z)^2 e^4}{4X^2} + \frac{(Z^2 - Z) c^2 H e^2}{X}} - \frac{(Z^2 - Z) e^2}{2X}}{c^2 H N}. \tag{6}$$

Schreibt man den Protonen und Elektronen einen Drehimpuls gleich $\frac{h}{2\pi}$ zu*, so findet man, wie es im ersten Teile dieser Arbeit gezeigt ist, daß

$$X = \sqrt{6}\, \frac{\mathfrak{M}}{e}$$

sein muß. Dabei ist

$$\mathfrak{M} = \frac{eh}{2\pi H c},$$

daraus ergibt sich:

$$X = \sqrt{6}\, \frac{h}{2\pi H c} \sim 5{,}1 \cdot 10^{-14}\,\text{cm}.$$

Dieser Wert kann aber nur als eine untere Grenze angesehen werden, da außer magnetischen auch elektrostatische Kräfte im Kerninnern wirken können. Das Experiment zeigt andererseits, daß der obere Wert von X gleich 10^{-13} cm ist. Es ist also erlaubt, anzunehmen, daß

$$X = 5 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}$$

* Also einen größeren Impuls, als im ersten Teile dieser Arbeit angenommen ist.

sein muß. Dann ist es möglich, die Formel (6) folgendermaßen umzuschreiben, indem man numerische Werte von e, H und c einsetzt,

$$\Delta H = \frac{0{,}3185 \cdot 10^{-3}}{N} \sqrt{0{,}2275\,(Z^2 - Z)^2 + 3000\,(Z^2 - Z)} - \frac{15{,}17 \cdot 10^{-5}\,(Z^2 - Z)}{N}. \tag{7}$$

Würde man diese Formel nur auf die leichteren Elemente anwenden, so könnte man, ohne die Genauigkeit besonders zu verkleinern, sie in folgender Weise vereinfachen*:

$$\Delta H = \Xi \frac{\sqrt{Z^2 - Z}}{N}, \tag{8}$$

wobei $\Xi = 1{,}75 \cdot 10^{-2}$ ist.

Es ist also möglich, wenigstens in erster Annäherung, den Wert von ΔH durch zwei Fundamentalkonstanten, durch die Ladungs- und die Protonenzahl des entsprechenden Elements, und einen empirischen Wert von X auszudrücken.

Es muß hier betont werden, daß auch der Wert von X keine willkürliche Konstante ist, sondern eine Größe, die durch die oben besprochenen Tatsachen eng begrenzt ist.

Tabelle 1.

Elemente	N	Z	ΔH nach Formel (7)	ΔH nach Aston	Atomgewicht, Theorie	Atomgewicht nach Aston
He . . .	4	2	0,0062	0,0072	4,008	4,002 16
Li_6 . .	6	3	0,0071	0,0058	6,007	6,012
Li_7 . .	7	3	0,0061	0,0061	7,015	7,012
B_{10} . .	10	5	0,0078	0,0063	10,005	10,013 5
B_{11} . .	11	5	0,0071	0,0068	11,012	11,011 0
C . . .	12	6	0,0079	0,0075	12,0036	12,003 6
N . . .	14	7	0,0081	0,0072	14,001	14,008
O . . .	16	8	0,0082	0,0078	**16,000**	**16,000 0**
F . . .	19	9	0,0078	0,0078	19,008	19,000 0
Ne_{20} . .	20	10	0,0083	0,0078	19,998	20,000 4
Ne_{22} . .	22	10	0,0075	0,0075	22,054	22,004 8
Na . . .	23	11	0,0080	0,0080*	23,0046	—
Mg . .	24	12	0,0084	0,0081*	23,9952	—
Al . . .	27	13	0,0081	0,0082*	27,0027	—
Si . . .	28	14	0,0084	0,0083*	27,9944	—
P . . .	31	15	0,0082	0,0083	31,0000	30,9825
S . . .	32	16	0,0085	0,0085*	31,9904	—
Cl_{35} . .	35	17	0,0083	0,0084	34,996	34,983
A_{36} . .	36	18	0,0085	0,0085	35,989	35,976
Cl_{37} . .	37	17	0,0078	0,0084	37,015	36,980
A_{40} . .	40	18	0,0077	0,0086	40,02	39,971
Ca . . .	40	20	0,0085	0,0086*	39,988	—

* Dieselbe Vereinfachung könnte man erhalten, wenn man in Formel (2) auf Δm verzichten würde.

Die Werte von ΔH, welche die Formel (8) gibt, können mit den Experimentalwerten von Aston* verglichen werden. Eine solche Zusammenstellung ist in Tabelle 1 gegeben. Durch Sterne sind Werte bezeichnet, welche durch Interpolation nach Astons Kurve erhalten sind.

Die Differenzen zwischen ΔH für Sauerstoff und ΔH für ein gegebenes Element sind in Fig. 1 graphisch als Funktion von N dargestellt (Kurve 1). In derselben Figur ist auch eine entsprechende Kurve von Aston (Kurve 2) wiedergegeben.

Die genauere Vergleichung der Kurven zeigt, daß bei kleineren N der theoretische Wert von ΔH im Mittel größer und bei größeren N entsprechend kleiner ist, als es durch das Experiment bestimmt war. Diese Tatsache zeigt, daß der Wert von X kein konstanter ist sondern sich ändert, und zwar so, daß

$$\frac{dX}{dN} < 0$$

sein muß. Außerdem muß auch betont werden, daß in Fig. 1 die Punkte für Kerne mit ungeraden Atomnummern höher als diejenigen für gerade Nummern liegen, also genau so wie die Experimentalpunkte bei Aston**.

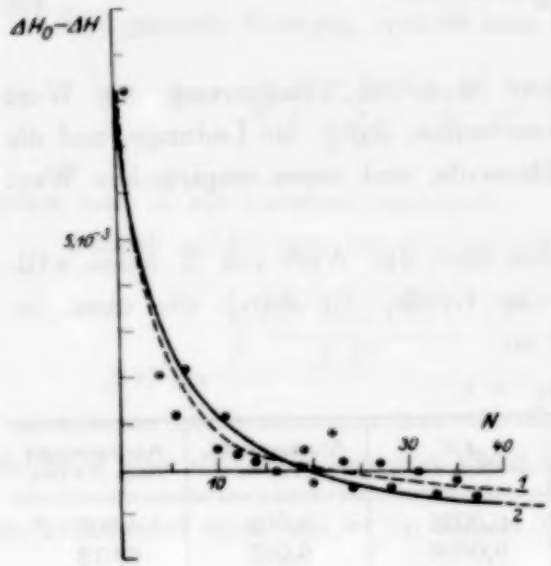


Fig. 1.
1 Theoretische Kurve.
2 Experimentalkurve von Aston.

Es kann also geschlossen werden, daß in erster Annäherung die vorgeführten Rechnungen mit dem Experiment stimmen. Es muß betont werden. daß wegen der vereinfachten Rechnungsart auch keine größere Genauigkeit von der besprochenen Theorie gefordert werden könnte. Es ist deshalb erlaubt, aus dem Gesagten folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Die Kernsynthese kann im interstellaren Raume durch die Emission von kurzwelliger Strahlung hervorgerufen werden, welche bei großer Annäherung eines Protons und eines Elektrons entsteht,

2. Die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen finden eine angenäherte, aber doch quantitative theoretische Deutung.

---

* F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 487, 1927.

** Derselbe, l. c. S. 511, Fig. 5 und 6. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet Ne_{22}. Es ist bemerkenswert, daß der entsprechende theoretische Punkt aber auch in diesem Falle mit dem Experimentalpunkt zusammenfällt.

Außer den betrachteten Fragen ist noch eine mit der kosmischen Strahlung verknüpft, welche ein besonderes Interesse verdient. Das ist nämlich die Frage nach der Dicke der Schicht, welche die kosmischen Strahlen emittiert. Befindet sich unser Planetensystem in einer verdünnten Materiewolke, in welcher sich die genannten Prozesse vollziehen, so kann man bei der Annahme einer bestimmten Materiedichte die Radien dieser Wolke in verschiedenen Richtungen bestimmen.

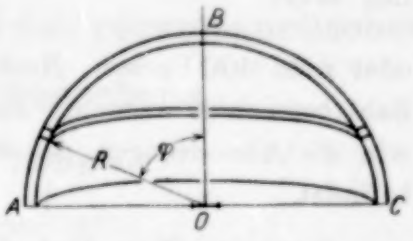


Fig. 2.

Denken wir uns aus dem Raume eine hemisphärische Schicht ABC (Fig. 2) von dem Halbmesser R und der Dicke dR herausgeschnitten. In O befindet sich der Beobachter. Ist K die Energie, welche von einer Volumeneinheit emittiert wird, so wird die Energie, welche auf 1 cm² in O trifft, gleich

$$E = K \int_0^R \int_{\varphi=0}^{\varphi=\frac{\pi}{2}} \frac{2\pi R \sin\varphi \,.\, dR \,.\, R \,.\, d\varphi \,.\cos\varphi \,.\, e^{-sR}}{4\pi R^2}$$

sein. Darum folgt:

$$E = \frac{K}{2} \int_0^R \int_{\varphi=0}^{\varphi=\frac{\pi}{2}} \sin\varphi \cos\varphi \,.\, e^{-sR}\, dR \,.\, d\varphi = \frac{K}{4s}(1 - e^{-sR}), \qquad (9)$$

wo s den Extinktionskoeffizienten bedeutet. Für relativ kleine Schichtdicken kann man annehmen, daß

$$E = \frac{KR}{4} \qquad (10)$$

ist.

Im ersten Teile dieser Arbeit ist gezeigt worden, daß aus 1 g Energie jede Sekunde etwa

$$\Pi = 12 \,.\, 10^{10} \text{ erg}$$

in Materie verwandelt werden muß. Rund der $^1/_{120}$ Teil dieser Energie wird wieder in Form von kurzwelliger Höhenstrahlung emittiert. Man erhält für diesen Teil den Wert

$$10^9 \text{ erg/g . sec.}$$

Die Energiedichte im interstellaren Raume ist etwa gleich 10^{-33} g/cm³*. Deshalb wird aus jedem Kubikzentimeter jede Sekunde die kurzwellige Strahlung mit der Energie

$$K = 10^{-24} \text{ erg/cm}^3 \,.\, \text{sec}$$

emittiert.

* A. E. Eddington, l. c.

Die Messungen von Millikan und Cameron* zeigen aber, daß

$$E = 3{,}1 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{erg/cm^2 \cdot sec}$$

ist.

Setzt man diese Werte in die Formel (10) ein, so erhält man für R den Wert

$$R = 12 \cdot 10^{20}\,\mathrm{cm}$$

oder rund 400 Parsec. Natürlich muß dieser Wert nur als eine effektive Zahl betrachtet werden. Jedenfalls ist die Zahl von derselben Ordnung wie die Abmessungen des Sternsystems, in welchem sich unsere Sonne befindet.

Moskau, Phys. Inst. der Technischen Hochschule.

* R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 929, 1928.

Bemerkung zum $\mathfrak{Tg}\, C \cdot \frac{H}{T}$-Gesetz der paramagnetischen Drehung der Polarisationsebene.

Von **Wilhelm Schütz** in Tübingen.

(Eingegangen am 14. Februar 1929.)

Im Anschluß an eine Arbeit von Becquerel und de Haas wird die Frage nach der Proportionalität zwischen Magnetisierung und paramagnetischer Drehung der Polarisationsebene bei tiefen Temperaturen diskutiert. Das Vorhandensein einer Proportionalität läßt sich unter gewissen Voraussetzungen beweisen.

J. Becquerel und de Haas* haben kürzlich eine neue experimentelle Untersuchung veröffentlicht, aus der mit eindrucksvoller Deutlichkeit hervorgeht, daß die negative magnetische Drehung der Polarisationsebene in Tysonit bei sehr tiefen Temperaturen mit wachsender Feldstärke abweichend vom Faraday-Verdetschen Gesetz einem Sättigungswert zustrebt. Unabhängig von der Schichtdicke folgen die bei konstant gehaltener Temperatur T und variierter Feldstärke H gemessenen Drehwinkel dem Gesetz $\varphi_\lambda = A_\lambda \cdot \mathfrak{Tg}\, C \cdot \frac{H}{T}$. Die Konstante C ist unabhängig von Temperatur und Feldstärke und läßt sich aus Analogie insbesondere mit dem Lenzschen Gesetz für die Magnetisierung paramagnetischer Stoffe interpretieren als das Verhältnis des magnetischen Moments μ des für die Drehung verantwortlichen Moleküls und der Planck-Boltzmannschen Konstanten k. Die Berechnung von μ führt mit großer Genauigkeit auf ein Bohrsches Magneton. Die beobachtete geringe Abhängigkeit der Konstanten A_λ (Sättigungsdrehung) von der Temperatur wird von den Verfassern auf plausible Ursachen zurückgeführt.

Die Heranziehung obenerwähnter Analogie ist dann berechtigt, wenn auch bei tiefen Temperaturen die paramagnetische Drehung der Magnetisierung proportional ist, was bei hohen Temperaturen insofern der Fall ist, als nach Langevin die Magnetisierung und nach Ladenburg

---

* J. Becquerel und W. J. de Haas, ZS. f. Phys. **52**, 678, 1929.

die Drehung der Polarisationsebene H/T proportional ist. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Proportionalität auch bei tiefen Temperaturen unter gewissen Voraussetzungen vorhanden ist.

Nach Becquerels* ersten Arbeiten ist wesentlich für das Auftreten der temperaturabhängigen Drehung der Polarisationsebene paramagnetischer Kristalle die mit abnehmender Temperatur zunehmende Verschiedenheit in der Intensität der rechts und links zirkularen Zeemankomponenten der Absorptionslinien des Kristalls. Beschränkt man sich auf die Wirksamkeit einer einzigen Absorptionslinie und auf angemessenen Abstand von derselben, so ergibt die mathematische Behandlung des Problems** einen Ausdruck

$$\varphi_\nu = F(\nu_0 - \nu)\,\Delta\varrho, \tag{1}$$

wo $F(\nu_0 - \nu)$ die Frequenzabhängigkeit und $\Delta\varrho = \varrho_r - \varrho_l$ die Intensitätsdifferenz der rechts und links zirkularen Komponenten zum Ausdruck bringt; unter anderem ist $F > 0$ für $\nu_0 - \nu > 0$. Der bekannte Dispersionsparameter ϱ ist proportional $N_k A_k^i \frac{g_i}{g_k}$, wenn N_k die Anzahl der Moleküle im Ausgangszustand der Absorption, A_k^i die Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit und g_i bzw. g_k die statistischen Gewichte bezeichnen. Es erhebt sich also die Frage, ob die $\frac{H}{T}$-Abhängigkeit der durch $\Delta\varrho$ gemessenen Intensitätsdifferenz bei tiefen Temperaturen der Magnetisierung proportional ist. In der Arbeit von Ladenburg (l. c.) ist die Größe $\Delta\varrho$ für den Fall berechnet, daß die magnetische Energie klein ist gegen $k.T$ und damit die Intensitätsdifferenz klein ist gegen ϱ; es läßt sich nicht übersehen, wie in anderen Fällen die Abhängigkeit aussieht.

Wir müssen uns bei der Berechnung der Magnetisierung und der Drehung auf den Fall einatomiger Stoffe beschränken, wo außerdem die Wechselwirkung zwischen den Atomen vernachlässigt werden kann, da nur unter dieser Voraussetzung die Energiewerte im Felde und die Übergangswahrscheinlichkeit sicher bekannt sind. Der Ausgangsterm der Absorp-

---

* J. Becquerel, C. R. **143**, 1134, 1906.

** R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **34**, 898. 1925, **46**, 168, 1927; J. Frenkel, ebenda **36**, 215, 1926; C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 314, 1926.

tion möge im Magnetfelde in $2j+1$ Terme mit den Energiewerten $E_m = -mg\mu_0 \cdot H$ aufspalten. Die Magnetisierung folgt aus

$$M \cdot H = -N \frac{\sum_{-j}^{+j} E_m e^{-\frac{E_m}{kT}}}{\sum_{-j}^{+j} e^{-\frac{E_m}{kT}}}$$

zu

$$M = Ng\mu_0 \frac{\sum_{-j}^{+j} m e^{m\alpha}}{\sum_{-j}^{+j} e^{m\alpha}} = N \cdot g\mu_0 \left[\left(j+\frac{1}{2}\right) \mathfrak{Ctg}\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha - \frac{1}{2}\mathfrak{Ctg}\frac{\alpha}{2}\right] \quad (2)$$

mit $\alpha = \frac{g \cdot \mu_0 \cdot H}{kT}$, $\mu_0 =$ Bohrsches Magneton.

Indem man in gleicher Weise das Boltzmannsche Theorem heranzieht, wird

$$\Delta\varrho \approx \frac{\sum_{-j}^{+j} e^{-\frac{E_m}{kT}} (A_m^{m-1} - A_m^{m+1})}{\sum_{-j}^{+j} e^{-\frac{E_m}{kT}}}.$$

Setzt man für die A_k^i die Kronig-Hönlschen Intensitätsformeln* ein, so ergibt sich für die drei möglichen Übergänge:

$$\left.\begin{aligned} j \to j+1 \quad & \Delta\varrho = -\frac{\varrho_j^{j+1}}{j+1} \frac{\sum m e^{m\alpha}}{\sum e^{m\alpha}}, \\ j \to j \quad & \Delta\varrho = \frac{\varrho_j^{j}}{j(j+1)} \frac{\sum m e^{m\alpha}}{\sum e^{m\alpha}}, \\ j \to j-1 \quad & \Delta\varrho = \frac{\varrho_j^{j-1}}{j} \frac{\sum m e^{m\alpha}}{\sum e^{m\alpha}}. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Der Vergleich mit (2) zeigt also, daß auch im Falle tiefer Temperaturen unter den hier gemachten Voraussetzungen die Proportionalität zwischen Drehung und Magnetisierung zu erwarten ist.

Zusammen mit Gleichung (1) ergibt sich sodann, daß auf der langwelligen Seite der Absorptionslinien die Drehung negativ ist für einen Übergang $j \to j+1$, dagegen positiv für Übergänge $j \to j$ und $j \to j-1$**.

---

* Handb. d. Phys., Bd. XXIII, S. 67 (Artikel Pauli).

** Im Gegensatz hierzu faßt Ladenburg die Übergänge $j \to j-1$ und $j \to j+1$ einerseits und $j \to j$ andererseits zusammen. ZS. f. Phys., l. c.

Ist speziell $j = \frac{1}{2}$, so liegt der von Lenz* behandelte Fall vor, und die Formeln (1) und (2) gehen in das von Lenz abgeleitete Tg-Gesetz der Magnetisierung und in das von Becquerel und de Haas gefundene Tg-Gesetz der Magnetorotation über.

$$M = \tfrac{1}{2} N g \mu_0 \cdot \mathfrak{Tg} \frac{g \mu_0 H}{2 k T},$$

$$\Delta \varrho = \begin{Bmatrix} -\frac{1}{3} \varrho_{1/2}^{3/2} \\ \frac{2}{3} \varrho_{1/2}^{1/2} \end{Bmatrix} \mathfrak{Tg} \frac{g \mu_0 H}{2 k T}. \tag{4}$$

Es erscheint nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß auch bei tiefen Temperaturen wegen des verschiedenen Vorzeichens der Drehung die von den einzelnen Multiplettkomponenten herrührenden Anteile an der Gesamtdrehung sich unter Umständen aufheben können. Ein Beispiel bilden die Formeln (4). Die Gesamtdrehung in hinreichend großem Abstand von dem Dublett ist proportional

$$\Delta \varrho = (\Delta \varrho)_{j \to j+1} + (\Delta \varrho)_{j \to j}$$

$$= -\frac{1}{3} \varrho_{j \to j+1} \cdot \mathfrak{Tg} \frac{g \mu_0 H}{2 k T} + \frac{2}{3} \varrho_{j \to j} \mathfrak{Tg} \frac{g \mu_0 H}{2 k T}.$$

Nun verhalten sich die Intensitäten des Dubletts wie 2 : 1, also $\varrho_{j \to j+1} = 2 . \varrho_{j \to j}$ und $\Delta \varrho$ verschwindet.

Für $\frac{E_m}{k T} \ll 1$ ist dies von Frenkel (l. c.) im gleichen Spezialfalle bewiesen und von Darwin (l. c.) allgemein untersucht worden.

Es verbleibt noch die Frage, wieweit die angestellten Überlegungen auch auf den Fall von Ionen im Kristallgefüge anwendbar sind. Die Magnetisierung bei tiefen Temperaturen ist nur am Gadoliniumsulfat gemessen und in recht guter Übereinstimmung mit dem Langevinschen Gesetz $M \approx \mathfrak{Ctg}\, \alpha - \frac{1}{\alpha}$ befunden worden. Setzt man in (2) für j und g die Werte ein, die nach Hund** dem tiefsten Term des Gd*** zukommen, so erhält man eine Kurve, die das experimentelle Material mit mindestens der gleichen Genauigkeit darstellt. Versucht man das gleiche für die Drehung des Tysonits, so zeigt sich, daß für keines der

* W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 613, 1920; P. Ehrenfest, Comm. Leiden, Suppl. **44**, 55, 1920.

** F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente.

vier darin enthaltenen Ionen (La, Ce, Nd und Pr) ein $\mathfrak{Tg}$-Gesetz erwartet werden kann, da dies $j = \frac{1}{2}$ voraussetzt und überdies wegen des von Becquerel und de Haas gefundenen Wertes $\mu = 1$ Bohrsches Magneton $g = 2$ sein müßte. Die Theorie ist hierauf also nicht mit der üblichen Bedeutung von j anwendbar. Die Vermutung wird nahegelegt, daß in diesem Falle allein die beiden Einstellungsmöglichkeiten des spins des einzigen bei Ce^{***} in der Schale mit $n = 4$, $k = 3$ befindlichen Elektrons für das $\mathfrak{Tg} \frac{\mu \cdot H}{kT}$-Gesetz mit $\mu = 1$ verantwortlich sind.

Tübingen, den 11. Februar 1929.

Bemerkung über den zeitlichen Verlauf der thermodynamischen Prozesse.

Von N. v. Raschevsky in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 4. März 1929.)

Es wird versucht, ein System von Differentialgleichungen aufzustellen, welchen die Veränderungen eines thermodynamischen Systems, das nicht im Gleichgewicht ist, genügen, und welche also den Weg festzustellen erlauben, auf denen das Gleichgewicht erreicht wird.

Die Thermodynamik beschäftigt sich wesentlich mit Gleichgewichtszuständen, indem sie die Bedingungen des Gleichgewichtes eines physikalisch-chemischen Systems aufstellt und die Konstitution des Systems in dem Gleichgewichtszustande bestimmt. Ist etwa für ein abgeschlossenes System die Abhängigkeit der Entropie von den die Konstitution des Systems bestimmenden Zustandsgrößen gegeben, so vermag die Thermodynamik darüber zu entscheiden, ob bei vorgeschriebenen äußeren Bedingungen ein gewisser Zustand des Systems ein Gleichgewichtszustand sei oder nicht, und im letzteren Falle gibt die Thermodynamik an, welchen Zustand das System endgültig erreichen wird, falls es sich selbst überlassen ist. Wie schnell aber dieser endgültige Gleichgewichtszustand erreicht sein wird, und wie sich das System im Laufe der Zeit verändern wird, bis es den Gleichgewichtszustand erreicht, darüber sagt die Thermodynamik nichts aus. Von diesem Standpunkte wäre vielleicht das Wort „Thermostatik“ mehr geeignet, das betreffende Gebiet zu beschreiben.

Es liegt nun nahe, in folgender Weise die Gleichungen aufzustellen, welche den zeitlichen Verlauf des Zustandes formal beherrschen.

Es sei die Zusammensetzung des Systems durch n Größen λ_i bestimmt. Die Entropie S sei als Funktion der λ_i bekannt. Außerdem hängt sie natürlich noch von den äußeren Bedingungen als Parameter ab. Im Gleichgewichtszustand müssen die Gleichungen

$$\frac{\partial S}{\partial \lambda_i} = 0 \tag{1}$$

erfüllt sein. Falls sich selbst überlassen, verharrt das System im Gleichgewichtszustande, und es ist daher zusammen mit (1) stets auch

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = 0 \tag{2}$$

erfüllt. Setzen wir nun

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = \varkappa_i \frac{\partial S}{\partial \lambda_i}, \tag{3}$$

so folgt das Zusammenbestehen von (1) und (2) als Spezialfall von (3). Es muß betont werden, daß es sich beim Aufstellen von (3) nicht um die Einführung einer neuen physikalischen Hypothese handelt, sondern vielmehr um ein rein mathematisch formales Postulat. Denn der Koeffizient $\varkappa_i$ kann nötigenfalls selbst noch als Funktion der λ_i angenommen werden, und in dieser Weise ein jeder experimentell beobachteter zeitlicher Verlauf durch (3) dargestellt werden. Für nicht zu weit vom Gleichgewichte entfernte Zustände wird $\varkappa_i$ in erster Annäherung konstant sein, und (3) erlaubt dann bestimmte Aussagen über die Veränderung des Zustandes mit der Zeit zu machen. Man könnte $\varkappa_i$ den „Veränderungskoeffizienten" für die betreffende Zustandsgröße nennen.

Ähnliche Gleichungen kann man auch für die freie Energie aufstellen, nur das jetzt wegen des Umstandes, daß das stabile Gleichgewicht dem Minimum der freien Energie entspricht, die beiden Seiten der Gleichung verschiedene Vorzeichen haben müssen, also:

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = -\varkappa_i \frac{\partial F}{\partial \lambda_i}. \tag{4}$$

Auf die Anwendungen dieser Betrachtungen auf spezielle Fälle kommen wir später zurück.

East Pittsburgh, Pa., Research Department, Westinghouse Electric and Manufacturing Co., Februar 1929.

Zur Begründung einer neuen Feldtheorie von A. Einstein.

(Dritte Mitteilung.)

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 11. März 1929.)

Es wird die Frage nach der Verträglichkeit der von A. Einstein aufgestellten 20 Grundgleichungen mit den Grundidentitäten beantwortet.

In meiner zweiten Mitteilung* folgte ich genau den Methoden von A. Einstein. Doch hat Einstein in seiner jüngsten Arbeit** nicht nachgewiesen, ob die gewählten Einschränkungen der Weltmetrik zulässig sind. Einige Untersuchungen sollen diese Frage erledigen.

§ 1. Wir hatten die Identitäten

$$(D_\alpha D_\beta - D_\beta D_\alpha) A^{\cdots}_{\cdots} \equiv D_\mu (\Lambda^{\cdot\cdot\mu}_{\alpha\beta} A^{\cdots}_{\cdots}), \tag{1}$$

wo $A^{\cdots}_{\cdots}$ ein beliebiger Tensor ist,

$$D_\mu V^{\cdot\cdot\mu}_{\alpha\beta} \equiv 0, \tag{2}$$

$$D_\mu (D_\varrho V^{\alpha\varrho\mu} + V^{\alpha\varkappa\varrho} \Lambda^{\cdot\cdot\mu}_{\varkappa\varrho}) \equiv 0, \tag{3}$$

$$F_{\alpha\beta} \equiv - D_\mu W^{\cdot\cdot\mu}_{\alpha\beta} \tag{4}$$

benutzt, wobei

$$\left.\begin{aligned} V^{\cdot\cdot\gamma}_{\alpha\beta} &= \Lambda^{\cdot\cdot\gamma}_{\alpha\beta} - W^{\cdot\cdot\gamma}_{\alpha\beta}, \\ W^{\cdot\cdot\gamma}_{\alpha\beta} &= \Lambda_\alpha \varepsilon^{\cdot\gamma}_{\beta} - \Lambda_\beta \varepsilon^{\cdot\gamma}_{\alpha}, \\ F_{\alpha\beta} &= \nabla_\alpha \Lambda_\beta - \nabla_\beta \Lambda_\alpha \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

gesetzt wurde. Anstatt den Ausdruck

$$„D_\varrho V^{\alpha\varrho\mu} + V^{\alpha\varkappa\varrho} \Lambda^{\cdot\cdot\mu}_{\varkappa\varrho}{}^{\alpha}$$

gleich Null zu setzen, wollen wir ihn gleich „$S^{\alpha\mu}{}^{\alpha}$ annehmen, woraus nach (3) jedenfalls

$$D_\mu S^{\alpha\mu} \equiv 0 \tag{6}$$

hervorgeht. Aus (6) folgt natürlich

$$D_\alpha D_\mu S^{\alpha\mu} \equiv 0. \tag{7}$$

---

* R. Zaycoff, Zur Begründung einer neuen Feldtheorie von A. Einstein. (Zweite Mitteilung.) ZS. f. Phys. **54**, 590, 1929.

** A. Einstein, Zur einheitlichen Feldtheorie. Ber. d. Preuß. Akad. 1929, Nr. 1.

Derselbe, Riemann-Geometrie mit Aufrechterhaltung des Begriffes des Fernparallelismus. Ber. d. Preuß. Akad. 1928, Nr. 17.

Derselbe, Neue Möglichkeit für eine einheitliche Feldtheorie von Gravitation und Elektrizität. Ebenda 1928, Nr. 18.

R. Weitzenböck, Differentialinvarianten in der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus. Ebenda 1928, Nr. 26.

R. Zaycoff, Zur Begründung einer neuen Feldtheorie von A. Einstein. ZS. f. Phys. **58**, 719, 1929.

Die Identitäten (1) und (7) liefern weiter

$$D_\mu (D_\alpha S^{\alpha\mu} + A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} S^{\varkappa\varrho}) \equiv 0. \tag{8}$$

Es sei $X^{\alpha\beta\cdots}$ irgend ein, bezüglich α und β antisymmetrischer, Tensor. Nach (1) ist dann

$$(D_\alpha D_\beta - D_\beta D_\alpha) X^{\alpha\beta\cdots} \equiv D_\mu (A_{\alpha\beta}^{\cdot\cdot\mu} X^{\alpha\beta\cdots}), \tag{9}$$

oder, da

$$- D_\beta D_\alpha X^{\alpha\beta\cdots} \equiv D_\alpha D_\beta X^{\alpha\beta\cdots}, \tag{10}$$

auch

$$D_\alpha D_\beta X^{\alpha\beta\cdots} = \tfrac{1}{2} D_\mu (A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} X^{\varkappa\varrho\cdots}). \tag{11}$$

Auf die Identität

$$D_\varrho V^{\alpha\varrho\mu} + V^{\alpha\varkappa\varrho} A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} - S^{\alpha\mu} \equiv 0 \tag{12}$$

angewendet, ergibt (11) die Beziehung*

$$D_\alpha (\tfrac{1}{2} A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\alpha} V^{\varkappa\varrho\mu} + V^{\alpha\varkappa\varrho} A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} - S^{\alpha\mu}) \equiv 0. \tag{13}$$

Nach Bearbeitung dieser Formel unter Benutzung von (5) folgt:

$$D_\alpha [A_\varkappa (A^{\varkappa\alpha\mu} - A^{\varkappa\mu\alpha}) + A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} (\tfrac{1}{2} A^{\varkappa\varrho\alpha} - A^{\varkappa\alpha\varrho})] - D_\alpha S^{\alpha\mu} \equiv 0. \tag{14}$$

Sollten somit die Einschränkungen

$$S^{\alpha\mu} = 0 \tag{15}$$

in Kraft bleiben, so ist zuerst die Identität (8) erfüllt, aber die Identität (14) liefert die weiteren Einschränkungen**

$$D_\alpha [A_\varkappa (A^{\varkappa\alpha\mu} - A^{\varkappa\mu\alpha}) + A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} (\tfrac{1}{2} A^{\varkappa\varrho\alpha} - A^{\varkappa\alpha\varrho})] = 0, \tag{16}$$

welche zwar von zweiter Größenordnung sind, so daß die erste Näherung dadurch nicht beeinflußt wird.

Es wäre aber denkbar, diese Schwierigkeit der Einsteinschen Theorie dadurch zu beseitigen, daß man an Stelle der Einschränkungen (15) irgendwelche andere Einschränkungen

$$S^{\alpha\mu} \neq 0 \tag{17}$$

postuliert, so daß hiernach die Identitäten (13) oder (14) keine weiteren Bedingungen für die $A_{\alpha\beta}^{\cdot\cdot\gamma}$-Größen liefern würden und nur die Identitäten (6) und (8) dies zu leisten haben.

Es ist an sich aber eine Wahl der Form (15) widerspruchsfrei, da dann (16) auf Grund der (14) notwendig erfüllt sein muß.

§ 2. Wenden wir die Identität (11) auf die Größe „$F^{\alpha\beta}$“ an, so folgt

$$D_\alpha (D_\mu F^{\alpha\mu} - \tfrac{1}{2} A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\alpha} F^{\varkappa\varrho}) \equiv 0. \tag{18}$$

---

* Der Tensor $V^{\alpha\varrho\mu}$ ist ja antisymmetrisch bezüglich α und ϱ!

** An Anzahl vier.

Wenn, wie es nach der Theorie von A. Einstein in der Tat ist, die weiteren Einschränkungen

$$D_\mu F^{\alpha\mu} = 0 \tag{19}$$

gelten sollen, so muß nach (18) auch die zusätzliche Einschränkung

$$D_\alpha (A^{\cdot\cdot\alpha}_{\varkappa\varrho} F^{\varkappa\varrho}) = 0 \tag{20}$$

erfüllt sein. Diese ist auch von zweiter Größenordnung. Wollen wir anstatt (19) die Einschränkungen

$$D_\mu F^{\alpha\mu} - \tfrac{1}{2} A^{\cdot\cdot\alpha}_{\varkappa\varrho} F^{\varkappa\varrho} \equiv \delta_\mu F^{\alpha\mu} = 0 \tag{21}$$

postulieren, so ist zwar (18) erfüllt, aber die ganze Theorie verliert dann an Eleganz und Leistungsfähigkeit. An sich aber ist die Wahl (19) widerspruchsfrei, da dann (20) auf Grund der (18) notwendig besteht.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, 6. März 1929.

Berichtigung

zur Arbeit „Über die Dehnung von Cadmiumkristallen".
Von W. Boas und E. Schmid*.

In Fig. 20 auf Seite 39 ist der Dehnungsmaßstab im Verhältnis 1 : 3,3 zu vergrößern. Die aufgetragenen Zahlen 20, 40 ... 100 % sind dementsprechend durch 6, 12 ... 30 % zu ersetzen.

---

* ZS. f. Phys. **54**, 16—45. 1929.

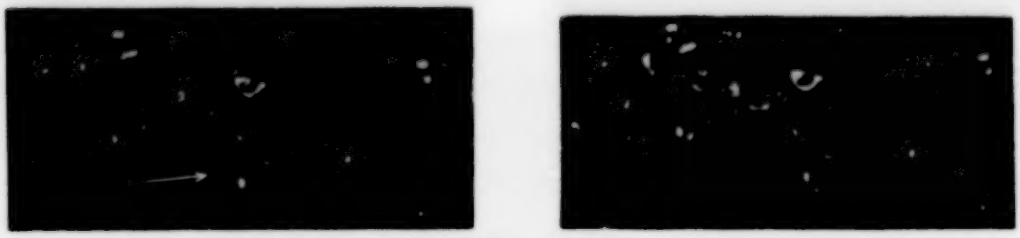


Fig. 1.

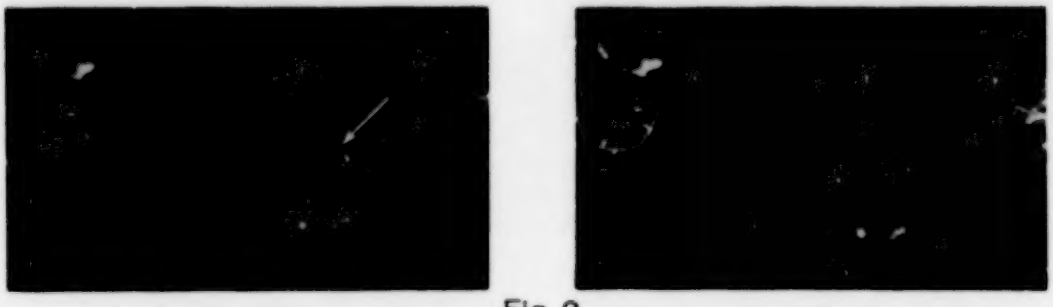


Fig. 2.

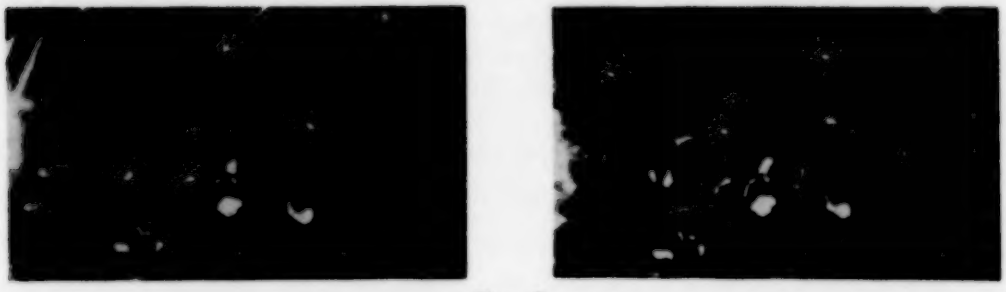


Fig. 3.

Fig. 6.

Fig. 7.

D. Skobelzyn, Über eine neue Art sehr schneller β-Strahlen.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Untersuchungen über die Durchlässigkeit dünner Metallschichten für langwellige ultrarote Strahlung und ihre elektrische Leitfähigkeit.

Von **Hans Murmann** in Berlin.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1929.)

Es wird aus der Maxwellschen Theorie eine Formel für die Durchlässigkeit dünner Metallschichten im langwelligen Ultrarot abgeleitet. Nach dieser Formel ist die Durchlässigkeit unabhängig von der Wellenlänge und nur abhängig von dem Produkt aus Dicke und elektrischer Leitfähigkeit der Folie. Die Durchlässigkeit dünner Schichten verschiedener Metalle wird im langwelligen ultraroten Spektralbereich von $\lambda = 25\,\mu$ bis $\lambda = 110\,\mu$ gemessen und im Einklang mit der Theorie als unabhängig von der Wellenlänge festgestellt. Ein Einfluß der ultraroten Eigenschwingung der Metalle macht sich in der Durchlässigkeit nicht bemerkbar. Die von der Theorie geforderte Abhängigkeit der Durchlässigkeit von dem Produkt aus Dicke und Leitfähigkeit wird durch Widerstandsmessungen quantitativ bestätigt. Die theoretische Beziehung behält ihre Gültigkeit, wenn die elektrische Leitfähigkeit von der normalen abweicht. Bei Antimon werden zwei Modifikationen mit verschiedener elektrischer Leitfähigkeit beobachtet und ihre Existenz bei Silber durch analoge Beobachtungen bestätigt.

Der von der Maxwellschen Theorie geforderte Zusammenhang zwischen den optischen und elektrischen Konstanten der Metalle besteht im sichtbaren Spektralgebiet nicht. Jedoch ergibt sich, wie Hagen und Rubens* gezeigt haben, für genügend lange Wellen eine gute Übereinstimmung. Sie maßen das Reflexions- und Emissionsvermögen verschiedener Metalle und fanden, daß sich von etwa $\lambda = 12\,\mu$ an die optischen Konstanten quantitativ aus der Leitfähigkeit bestimmen. Ihre Messungen erstreckten sich bis $\lambda = 25{,}5\,\mu$. Über das optische Verhalten bei noch längeren Wellen liegen keine Arbeiten vor.

Es war zwar mit großer Sicherheit anzunehmen, daß auch im langwelligen ultraroten Spektrum die theoretischen Beziehungen zwischen optischen und elektrischen Eigenschaften bestehen; eine Untersuchung darüber war aber insofern von Interesse, als bisher experimentell noch nicht nachgewiesen war, daß die in diesem Spektralbereich liegenden Eigenfrequenzen der Metalle keine Anomalien im optischen Verhalten hervorrufen. Da es wegen des im langwelligen Spektrum fast 100%igen Reflexionsvermögens massiver Metalle nicht möglich ist, die optischen Konstanten durch Messung des Reflexions- oder Emissionsvermögens zu bestimmen, wurden in dieser Arbeit die Metalle in sehr dünnen Schichten,

* E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. **11**, 873, 1903.

und zwar bezüglich ihrer Durchlässigkeit, untersucht. Es stellte sich heraus, daß nur solche Folien eine merkliche Durchlässigkeit besitzen, deren Dicke zum Teil so klein ist, daß sie sich in dem Intervall befindet, in dem die Metalle anomale Leitfähigkeit aufweisen. Darum trat als neues interessantes Moment hinzu, festzustellen, ob die Durchlässigkeit mit dem anomalen elektrischen Verhalten der Metallschichten parallel geht.

Es war erwünscht, die Untersuchung mit Metallen möglichst verschiedener Leitfähigkeit anzustellen, die aber andererseits wegen der Herstellungsmethode der Folien auch leicht im Vakuum sublimieren mußten. Unter diesen Umständen fiel die Wahl auf Silber, Antimon und Wismut.

A. Theoretische Behandlung des Problems

Bisher liegt keine spezielle Bearbeitung dieses Themas vor. Daher wurde eine Formel für die Durchlässigkeit einer planparallelen Metallplatte für ultrarote Strahlung aus der Maxwellschen Theorie abgeleitet, die den Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit herstellt.

Den Ausgangspunkt bildete eine Formel für die Durchlässigkeit einer durchsichtigen planparallelen Platte bei senkrechter Inzidenz, die Drude in seinem Lehrbuch der Optik S. 290 angibt. Sie lautet:

$$\frac{\mathfrak{D}\, e^{-iq}}{\mathfrak{E}} = \frac{4\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}}{e^{ip}\left(\sqrt{\varepsilon_1}+\sqrt{\varepsilon_2}\right)^2 - e^{-ip}\left(\sqrt{\varepsilon_1}-\sqrt{\varepsilon_2}\right)^2}.$$

$\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{E}$ sind die durchgelassene und einfallende Amplitude,

$$p = 2\pi\frac{d}{\lambda_2}, \quad q = 2\pi\frac{d}{\lambda_1},$$

d ist die Dicke der Platte und ε die Dielektrizitätskonstante. Der Index 2 bezieht sich auf die Platte, die in das Medium mit dem Index 1 eingelagert ist.

Da die Metallfolien in erster Annäherung als planparallel anzusehen sind und die Strahlung im Mittel senkrecht einfällt, ist diese Formel auf unseren Fall anwendbar. Medium 1 ist Luft mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_1 = 1$. Die Formel vereinfacht sich zu

$$\frac{\mathfrak{D}\, e^{-iq}}{\mathfrak{E}} = \frac{4\sqrt{\varepsilon_2}}{e^{ip}\left(1+\sqrt{\varepsilon_2}\right)^2 - e^{-ip}\left(1-\sqrt{\varepsilon_2}\right)^2}.$$

Das Medium 2 ist metallisch und also absorbierend. Infolgedessen ist ε_2 komplex anzusetzen. Des weiteren ist

$$p = 2\pi\frac{d}{\lambda_2} = 2\pi n\frac{d}{\lambda_1} = 2\pi\sqrt{\varepsilon_2}\frac{d}{\lambda_1}$$

(n ist der Brechungsexponent), es muß daher auch mit komplexem p gerechnet werden. Nach Drude ist für absorbierende Medien

$$\sqrt{\varepsilon} = n - n i \varkappa = n - i k,$$

also

$$p = 2\pi \frac{d}{\lambda} n - 2\pi \frac{d}{\lambda} i k = \alpha - i \beta,$$

wenn λ jetzt die Wellenlänge in Luft bedeutet. Um das Verhältnis der durchgelassenen zur einfallenden Intensität zu erhalten, ist die nunmehr

$$\frac{\mathfrak{D}\, e^{-iq}}{\mathfrak{E}} = \frac{4(n - ik)}{e^{i\alpha+\beta}(1 + n - ik)^2 - e^{-i\alpha-\beta}(1 - n + ik)^2}$$

lautende Gleichung mit ihrer konjugiert komplexen zu multiplizieren. Es ergibt sich

$$\frac{\mathfrak{D}^2}{\mathfrak{E}^2} = \frac{16(n^2 + k^2)}{e^{2\beta}(1+2n+n^2+k^2)^2 + e^{-2\beta}(1-2n+n^2+k^2)^2 - e^{2i\alpha}(1-2ik-k^2-n^2)^2 - e^{-2i\alpha}(1+2ik-k^2-n^2)^2}.$$

Durch Ausquadrieren und Umgruppieren erhält man für die Durchlässigkeit

$$D = \frac{16(n^2 + k^2)}{A \,.\, \mathfrak{Cof}\, 2\beta + B \,.\, \mathfrak{Sin}\, 2\beta + A' \,.\, \cos 2\alpha + B' \,.\, \sin 2\alpha}.$$

Dabei sind

$$A = 1 + 6n^2 + 2k^2 + n^4 + 2n^2k^2 + k^4,$$
$$A' = -1 + 6k^2 + 2n^2 - k^4 - 2n^2k^2 - n^4,$$
$$B = 4(n + n^3 + nk^2),$$
$$B' = 4(-k + k^3 + kn^2)$$

und

$$\alpha = 2\pi n \frac{d}{\lambda}, \quad \beta = 2\pi k \frac{d}{\lambda}.$$

Das ist der allgemeine Ausdruck für die Durchlässigkeit einer planparallelen absorbierenden Platte bei senkrechter Inzidenz für Strahlung beliebiger Wellenlänge.

Für lange ultrarote Wellenlängen läßt sich diese Form wesentlich vereinfachen, denn in diesem Spektralbereich ist erstens

$$\varkappa = 1$$

und zweitens, mit Vernachlässigung von Gliedern kleinerer Ordnung,

$$n^2 = \sigma \,.\, \tau$$

(σ = elektrische Leitfähigkeit in elektrostatischen CGS, τ = Schwingungsdauer der betreffenden Strahlung). Berücksichtigt man zunächst die Beziehung $\varkappa = 1$, so ist

$$k = n, \quad \beta = \alpha,$$

und zwar bezüglich ihrer Durchlässigkeit, untersucht. Es stellte sich heraus, daß nur solche Folien eine merkliche Durchlässigkeit besitzen, deren Dicke zum Teil so klein ist, daß sie sich in dem Intervall befindet, in dem die Metalle anomale Leitfähigkeit aufweisen. Darum trat als neues interessantes Moment hinzu, festzustellen, ob die Durchlässigkeit mit dem anomalen elektrischen Verhalten der Metallschichten parallel geht.

Es war erwünscht, die Untersuchung mit Metallen möglichst verschiedener Leitfähigkeit anzustellen, die aber andererseits wegen der Herstellungsmethode der Folien auch leicht im Vakuum sublimieren mußten. Unter diesen Umständen fiel die Wahl auf Silber, Antimon und Wismut.

A. Theoretische Behandlung des Problems.

Bisher liegt keine spezielle Bearbeitung dieses Themas vor. Daher wurde eine Formel für die Durchlässigkeit einer planparallelen Metallplatte für ultrarote Strahlung aus der Maxwellschen Theorie abgeleitet, die den Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit herstellt.

Den Ausgangspunkt bildete eine Formel für die Durchlässigkeit einer durchsichtigen planparallelen Platte bei senkrechter Inzidenz, die Drude in seinem Lehrbuch der Optik S. 290 angibt. Sie lautet:

$$\frac{\mathfrak{D}\, e^{-iq}}{\mathfrak{E}} = \frac{4\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}}{e^{ip}\left(\sqrt{\varepsilon_1}+\sqrt{\varepsilon_2}\right)^2 - e^{-ip}\left(\sqrt{\varepsilon_1}-\sqrt{\varepsilon_2}\right)^2}.$$

$\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{E}$ sind die durchgelassene und einfallende Amplitude,

$$p = 2\pi \frac{d}{\lambda_2}, \quad q = 2\pi \frac{d}{\lambda_1},$$

d ist die Dicke der Platte und ε die Dielektrizitätskonstante. Der Index 2 bezieht sich auf die Platte, die in das Medium mit dem Index 1 eingelagert ist.

Da die Metallfolien in erster Annäherung als planparallel anzusehen sind und die Strahlung im Mittel senkrecht einfällt, ist diese Formel auf unseren Fall anwendbar. Medium 1 ist Luft mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_1 = 1$. Die Formel vereinfacht sich zu

$$\frac{\mathfrak{D}\, e^{-iq}}{\mathfrak{E}} = \frac{4\sqrt{\varepsilon_2}}{e^{ip}\left(1+\sqrt{\varepsilon_2}\right)^2 - e^{-ip}\left(1-\sqrt{\varepsilon_2}\right)^2}.$$

Das Medium 2 ist metallisch und also absorbierend. Infolgedessen ist ε_2 komplex anzusetzen. Des weiteren ist

$$p = 2\pi \frac{d}{\lambda_2} = 2\pi n \frac{d}{\lambda_1} = 2\pi \sqrt{\varepsilon_2}\, \frac{d}{\lambda_1}$$

(n ist der Brechungsexponent), es muß daher auch mit komplexem p gerechnet werden. Nach Drude ist für absorbierende Medien

$$\sqrt{\varepsilon} = n - n\,i\,\varkappa = n - i\,k,$$

also

$$p = 2\pi\,\frac{d}{\lambda}\,n - 2\pi\,\frac{d}{\lambda}\,i\,k = \alpha - i\,\beta,$$

wenn λ jetzt die Wellenlänge in Luft bedeutet. Um das Verhältnis der durchgelassenen zur einfallenden Intensität zu erhalten, ist die nunmehr

$$\frac{\mathfrak{D}\,e^{-iq}}{\mathfrak{E}} = \frac{4\,(n - i\,k)}{e^{i\alpha+\beta}(1+n-i\,k)^2 - e^{-i\alpha-\beta}(1-n+i\,k)^2}$$

lautende Gleichung mit ihrer konjugiert komplexen zu multiplizieren. Es ergibt sich

$$\frac{\mathfrak{D}^2}{\mathfrak{E}^2} = \frac{16\,(n^2+k^2)}{e^{2\beta}(1+2n+n^2+k^2)^2 + e^{-2\beta}(1-2n+n^2+k^2)^2 - e^{2i\alpha}(1-2ik-k^2-n^2)^2 - e^{-2i\alpha}(1+2ik-k^2-n^2)^2}.$$

Durch Ausquadrieren und Umgruppieren erhält man für die Durchlässigkeit

$$D = \frac{16\,(n^2+k^2)}{A\,.\,\mathfrak{Cof}\,2\beta + B\,.\,\mathfrak{Sin}\,2\beta + A'\,.\cos 2\alpha + B'\,.\sin 2\alpha}.$$

Dabei sind

$$A = 1 + 6\,n^2 + 2\,k^2 + n^4 + 2\,n^2\,k^2 + k^4,$$
$$A' = -1 + 6\,k^2 + 2\,n^2 - k^4 - 2\,n^2\,k^2 - n^4,$$
$$B = 4\,(n + n^3 + n\,k^2),$$
$$B' = 4\,(-k + k^3 + k\,n^2)$$

und

$$\alpha = 2\pi\,n\,\frac{d}{\lambda}, \quad \beta = 2\pi\,k\,\frac{d}{\lambda}.$$

Das ist der allgemeine Ausdruck für die Durchlässigkeit einer planparallelen absorbierenden Platte bei senkrechter Inzidenz für Strahlung beliebiger Wellenlänge.

Für lange ultrarote Wellenlängen läßt sich diese Form wesentlich vereinfachen, denn in diesem Spektralbereich ist erstens

$$\varkappa = 1$$

und zweitens, mit Vernachlässigung von Gliedern kleinerer Ordnung,

$$n^2 = \sigma\,.\,\tau$$

(σ = elektrische Leitfähigkeit in elektrostatischen CGS, τ = Schwingungsdauer der betreffenden Strahlung). Berücksichtigt man zunächst die Beziehung $\varkappa = 1$, so ist

$$k = n, \quad \beta = \alpha,$$

und der Ausdruck erhält die Form

$$D = \frac{16\,n^2}{(1+8n^2+4n^4)\mathfrak{Cof}\,2\alpha+(8n^3+4n)\mathfrak{Sin}\,2\alpha+(-1+8n^2-4n^4)\cos 2\alpha+(8n^3-4n)\sin 2\alpha}.$$

Solange die Dicke klein gegen die Wellenlänge ist, bleibt das Argument 2α klein gegen 1. Es ist deshalb gestattet, die Funktionen in Reihen zu entwickeln und, wie eine Betrachtung der Größenordnung lehrt, bereits mit dem quadratischen Gliede abzubrechen. Dann lautet der Nenner

$$N = 16\,n^2\left(1 + 2\,n\alpha + n^2\alpha^2 + \frac{1}{4}\,\frac{\alpha^2}{n^2}\right).$$

Unter derselben Bedingung $d \ll \lambda$ ist darin das Glied

$$\frac{1}{4}\,\frac{\alpha^2}{n^2} = \frac{1}{4}\,\frac{\left(2\pi n\,\frac{d}{\lambda}\right)^2}{n^2} = \pi^2\left(\frac{d}{\lambda}\right)^2$$

gegenüber den anderen zu vernachlässigen. Damit wird die Durchlässigkeit nur abhängig von dem Produkt $n\,.\,\alpha$:

$$D = \frac{1}{(1+n\alpha)^2}.$$

Setzt man für α seinen Wert ein und benutzt die zweite Beziehung $n^2 = \sigma\tau$, so wird

$$n\alpha = 2\pi d\,\frac{n^2}{\lambda} = 2\pi d\,\frac{\sigma\tau}{\lambda} = \frac{2\pi}{c}\,d\sigma,$$

d. h. $n\alpha$ ist unabhängig von λ. Es resultiert der Ausdruck

$$D = \frac{1}{\left(1+\frac{2\pi}{c}\,d\sigma\right)^2}.$$

Nach dieser Beziehung ist also die Durchlässigkeit planparalleler Metallschichten für langwellige ultrarote Strahlung erstens unabhängig von der Wellenlänge und zweitens nur abhängig von dem Produkt aus Dicke und elektrischer Leitfähigkeit der betreffenden Metallfolie.

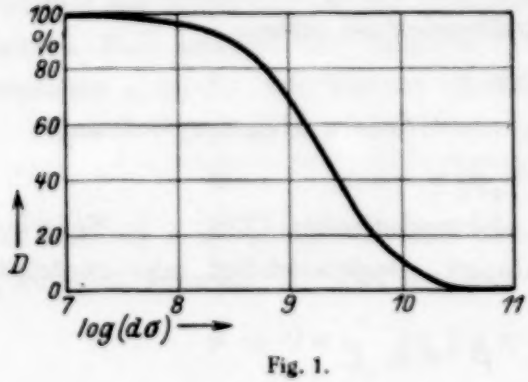


Fig. 1.

Diese beiden Aussagen werden in den folgenden Abschnitten experimentell geprüft (Fig. 1). Die Figur stellt die Formel graphisch dar. Als Abszisse ist $\log(d\sigma)$, als Ordinate die Durchlässigkeit in Prozent aufgetragen.

B. Herstellung der Metallfolien und Meßmethoden.

Die dünnen Metallschichten wurden durch Sublimation im Vakuum hergestellt. Es stand dazu eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe zur Verfügung, mit der man den von der Pumpe durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Quecksilberfalle getrennten Rezipienten auf mindestens 10^{-4} mm Quecksilberdruck evakuierte, bevor mit der Heizung begonnen wurde. Während der Verdampfung stieg der Druck nach Angabe des Mc Leods auf etwa 10^{-3} mm.

Silber wurde von elektrisch geheizten galvanisch versilberten Nickeldrähten, Antimon und Wismut aus elektrisch geheizten Quarzöfchen verdampft. Als Auffangfläche dienten Celluloidmembranen von etwa 1 μ Dicke, die auf Messingringe von 36 mm Durchmesser gespannt waren. Diese befanden sich in 4 bis 8 cm Entfernung von der Emissionsquelle. Celluloid ist als Träger von Metallschichten besonders geeignet, weil es — in der verwandten Stärke — in dem in Frage kommenden langwelligen ultraroten Spektralbereich eine fast 100%ige Durchlässigkeit besitzt. Die Verdampfungsdauer schwankte je nach der gewünschten Dicke zwischen 2 und 10 Minuten.

Die auf diese Weise gewonnenen Folien waren eben, je nach der Dicke mehr oder weniger stark reflektierend und für das Auge in der Durchsicht gleichmäßig. Auf eine Messung der Dicke der Folien konnte verzichtet werden, weil die Durchlässigkeit lediglich von dem Produkt aus Dicke und Leitfähigkeit abhängt, das durch Widerstandsmessung leicht bestimmt werden kann.

Die Durchlässigkeit der Folien wurde gemessen relativ zu einer unmetallisierten Celluloidschicht im langwelligen ultraroten Spektralbereich von $\lambda = 6{,}7\,\mu$ bis $\lambda = 108\,\mu$. Zur Isolierung der einzelnen Wellenlängen dienten die Reststrahlen von Kalkspat ($\lambda = 6{,}67\,\mu$), Fluorit (25,5 μ), Steinsalz (52 μ), Sylvin (61 μ), Kaliumbromid (82 μ) und zwei Quarzlinsen ($\lambda_{max} = 108\,\mu$). Als Strahlungsquelle fand ein Auerbrenner oder ein elektrischer Ofen, der aus in Asbest eingebettetem Heizdraht bestand, Verwendung. Zur Strahlungsmessung diente ein Mikroradiometer, das auf einer Juliusschen Aufhängung stand.

Die Folien wurden hinter ein Diaphragma von 25 mm Durchmesser in den Strahlengang eingeführt. Es gelangte so nur der mittlere Teil der Folie zur Messung, um die manchmal etwas dünnere Randpartie auszuschließen.

Unterbrochen werden konnte die Strahlung mittels einer Steinsalzklappe von 1 cm Stärke, die, mit Ausnahme von $CaCO_3$-Anordnungen, wo eine Glasklappe erforderlich war, bei jeder Wellenlänge Anwendung fand. Der Aufbau war dicht mit Pappe umkleidet, das Meßinstrument mit einem zweifachen Gehäuse, in dem sich nur die Öffnungen für die Strahlung und den Spiegel befanden.

Um sehr kleine Durchlässigkeiten, etwa unter 2‰, messen zu können, wurde unter Verzicht auf gute Monochromasie eine besonders lichtstarke Anordnung mit zwei Fluoritplatten angewandt (siehe Fig. 2). Der vorderseitig versilberte Hohlspiegel 1 bildet das Thermoelement des Mikroradiometers vergrößert auf das Diaphragma *D* ab, und dieses Zwischenbild wird nach zweimaliger Reflexion an Flußspat durch den Hohlspiegel 2 auf den Auerstrumpf abgebildet. Da die Gesamtintensität zu groß war, um direkt gemessen werden zu können, wurde mit Hilfe eines schwach geheizten elektrischen Ofens als Strahlungsquelle die abschwächende Wirkung einer Blende bestimmt, dann die durch die Blende geschwächte Strahlung des Auerstrumpfes gemessen und daraus der Gesamtausschlag berechnet. Er betrug bei 3 m Skalenabstand 2500 mm. Dabei war der kurzwellige (durch ein Flußspatfilter durchgelassene) Bestandteil der Strahlung kleiner als 0,1 mm, d. h. kleiner als 0,04 ‰. Das Mikroradiometer war bei dieser Anordnung durch ein etwa 0,5 mm starkes Paraffinfenster* geschlossen.

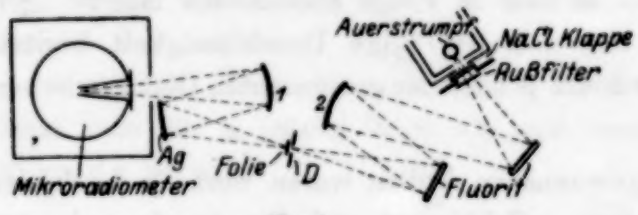


Fig. 2.

C. I. Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der Wellenlänge.

Die Messung der Durchlässigkeit von je fünf Folien der drei Metalle erfolgte in einer ersten Meßreihe bei den Wellenlängen 26, 52, 61 und 110 μ und sechs Wochen später bei 6,7 μ. Das Ergebnis zeigt Fig. 3, in der die Durchlässigkeit in Prozent in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt ist.

Man erkennt, daß die Durchlässigkeit für die langen Wellen bis 26 μ hinab wesentlich konstant ist. Die Abweichungen überschreiten

* Das durch Eintauchen einer Celluloidschicht in geschmolzenes Paraffin hergestellt worden war.

zwar die Fehlergrenzen der einzelnen Messung, doch sind sie in Anbetracht der weiteren Fehlerquellen erträglich. Die Übereinstimmung der einzelnen Werte ein und derselben Folie ist bei Wismut* und Antimon wesentlich besser als bei Silber.

Die Ursache der starken Abweichungen von der Konstanz bei Silber konnte zunächst noch nicht festgestellt werden. Da die Möglichkeit

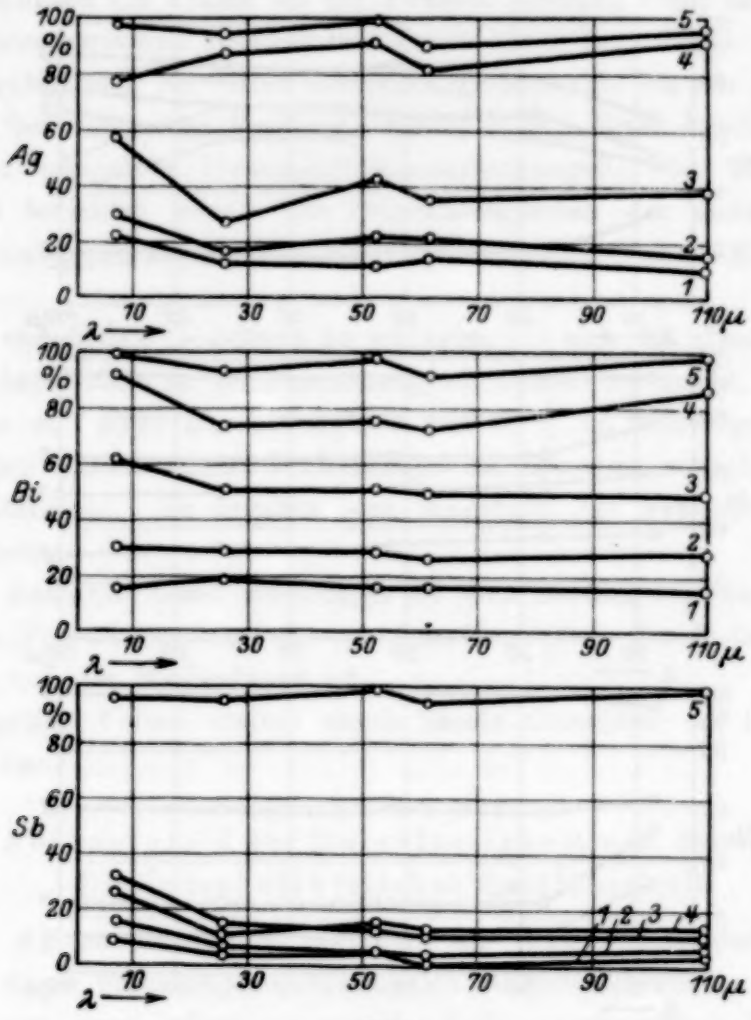


Fig. 3.

bestand, daß die ultrarote Eigenschwingung des Silbers, die nach der Lindemannschen Formel bei 68 μ liegt, darin zum Ausdruck kommt, wurde mit vier neuen Folien jeden Metalls eine zweite, auch auf Bromkalium-Reststrahlen ausgedehnte Meßreihe vorgenommen und, weil die

* Die Bi-Folie 4 hatte ihre Durchlässigkeit zwischen den Messungen bei 61 und 110 μ geändert. Bei einer späteren Prüfung besaß sie auch für die mittleren Wellenlängen eine hohe Durchlässigkeit von etwa 90%.

Durchlässigkeit fast aller Folien mit der Zeit wuchs, in möglichst kurzer Zeit durchgeführt. Sie erforderte acht Tage. Die Messungen erfolgten ausschließlich abends.

Das Resultat zeigt Fig. 4. Die Unabhängigkeit der Durchlässigkeit von der Wellenlänge tritt infolge der größeren Genauigkeit dieser Meßreihe noch besser hervor als bei der ersten. In den Gebieten der Eigen-

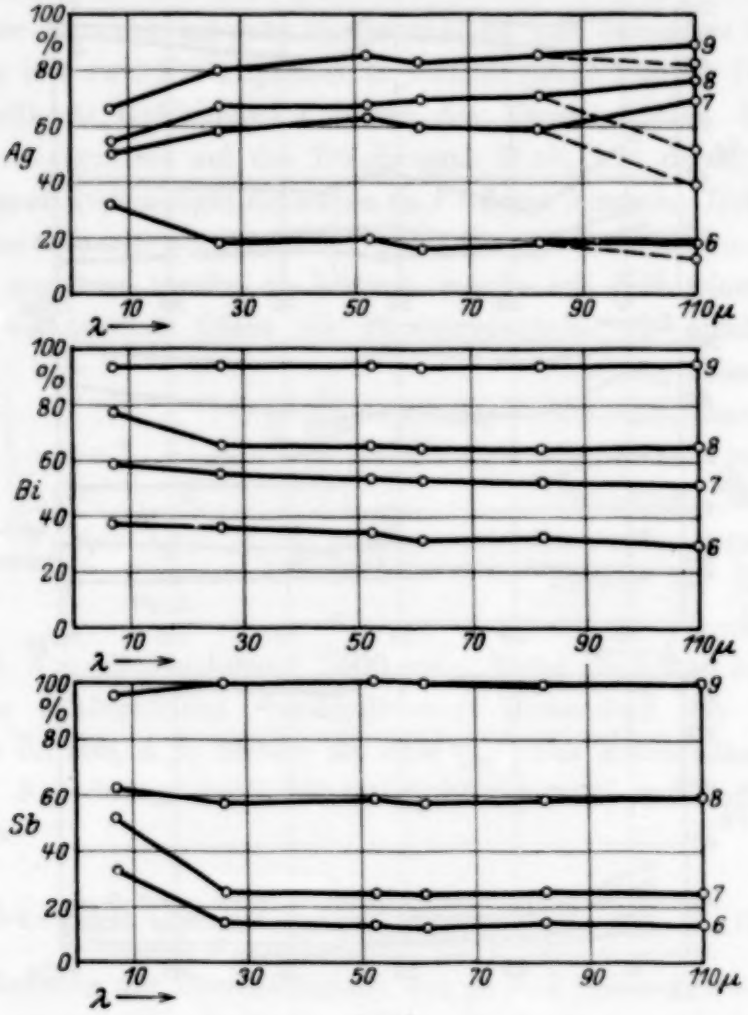


Fig. 4.

schwingungen weder des Silbers ($\lambda = 68\,\mu$) noch des Antimons ($\lambda = 102\,\mu$) zeigt sich eine Anomalie. Für die durch zwei Quarzlinsen isolierte Strahlung wurde die Durchlässigkeit zweimal bestimmt. Bei der ersten Messung befanden sich die Folien in dem durch die erste Linse entworfenen reellen (ultraroten) Bilde des Auerstrumpfes. Es ergaben sich für die Durchlässigkeit der Silberfolien wesentlich niedrigere Werte als die mittels Reststrahlen gewonnenen. Da in beiden Fällen

die Folien dieselbe Stelle dicht hinter dem Diaphragma einnahmen und auch immer dasselbe Gebiet durchstrahlt wurde, konnte die Ursache dieser Erscheinung nur in einer Inhomogenität der Folien liegen, die sich dadurch bemerkbar macht, daß bei den verschiedenen Anordnungen die Strahlendichte in verschiedenen Gebieten des Diaphragmas wechselt. Um die Durchstrahlung der bei Reststrahlen stattfindenden ähnlicher zu machen, wurden die Folien bei der zweiten Messung nicht im Zwischenbild, sondern zwischen Brenner und erster Linse angeordnet. Auf diese Weise ergaben sich für Silber Durchlässigkeiten, die bis um 30 % höher lagen als bei der ersten Messung (siehe Fig. 4). Diese Erscheinung gab Anlaß zu speziellen Homogenitätsuntersuchungen, über die in Abschnitt D berichtet wird. Die Durchlässigkeiten der anderen beiden Metalle waren innerhalb der Fehlergrenzen bei beiden Meßmethoden dieselben.

Um endgültige Gewißheit zu erlangen, ob sich die ultrarote Eigenfrequenz des Silbers in der Durchlässigkeit bemerkbar macht, wurde eine Silberfolie mit einer Durchlässigkeit von 50 % im Gitterspektrometer* bei stetiger Änderung der Wellenlänge im Intervall zwischen 40 und 100 μ untersucht. Es ergaben sich innerhalb der Fehlergrenzen konstante Werte.

Das Resultat dieser Messungen ist eine Bestätigung der oben aufgestellten Formel insofern, als die Durchlässigkeit der Metallfolien unabhängig von der Wellenlänge ist.

Derartige Folien stellen somit ideale Graufilter im langwelligen Ultrarot dar.

C. II. Abhängigkeit der Durchlässigkeit von dem Produkt Dicke mal elektrischer Leitfähigkeit.

Um $d\sigma$ zu bestimmen, wurden die Widerstände der Folien — nachdem deren Strahlungsdurchlässigkeit festgestellt worden war — gemessen, und zwar indem ein aus der Folie geschnittener Streifen von 12 oder 20 mm Breite mit den Enden in zwei Backenpaare aus Messing von derselben Breite geklemmt wurde. Zwischen jedes Paar kam eine Einlage aus dünnem Kupferblech (siehe Fig. 5), um einen sicheren Kontakt zu erzielen. An den Backen lagen die elektrischen Stromzuführungen. Die Länge der Streifen bzw. der Abstand der Backenpaare war bei

* Zu dieser Messung stellte Herr Dr. Czerny in dankenswerter Weise seine Apparatur zur Verfügung.

der 12 mm breiten Vorrichtung im Intervall 5 bis 25 mm variabel, bei der 20 mm breiten konstant und ebenfalls 20 mm. Die Messungen geschahen meist in der Brücke mit Türmchengalvanometer und zwei 10000 Ω-Stöpselkasten.

Aus dem gemessenen Widerstand berechnet sich $d\sigma$ auf folgende Weise (L = Länge, B = Breite des Streifens). Es ist der Widerstand

$$W = \frac{L}{B \cdot d\sigma}.$$

Da ein Ohm gleich $\frac{1}{9} \cdot 10^{-11}$ elektrostatische CGS-Einheiten ist, ist

$$d\sigma = \frac{L}{B \cdot W_\Omega} \cdot 9 \cdot 10^{11} \text{ in CGS.}$$

Bei der Widerstandsmessung trat eine Schwierigkeit auf: Die Folien hoher Durchlässigkeit (über 80 %) wiesen im allgemeinen einen unendlichen Widerstand auf. Da jedoch bei allen drei Metallen Ausnahmen vorkamen — das sind eben die in den Tabellen angeführten Folien hoher Durchlässigkeit —, ist nicht anzunehmen, daß die sehr dünnen Schichten tatsächlich die Leitfähigkeit Null haben, sondern eher, daß sie durch Unterbrechungen, wie Risse in der Folie, vorgetäuscht wird.

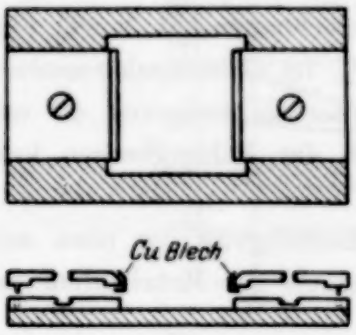


Fig. 5.

Die Widerstände lagen zwischen 2 und einigen 1000 Ohm. Die Genauigkeit der Messungen ist an sich gut, es ergaben sich bei Variierung der Methode durchaus reproduzierbare Werte. Jedoch machte sich auch hier die Inhomogenität der Silberfolien störend bemerkbar.

In den Tabellen sind zusammengestellt: 1. die Durchlässigkeiten, 2. die nach der Formel aus der Durchlässigkeit berechneten $d\sigma - (d\sigma)_D$ und 3. die elektrisch gemessenen Werte für $d\sigma - (d\sigma)_W$. Die durchgezogenen Kurven in den Figuren stellen den theoretischen Zusammenhang zwischen $d\sigma$ (Abszisse) und Durchlässigkeit (Ordinate) dar. Sie sind in allen drei Figuren dieselben und, wie sich aus der Formel ergibt, ohne willkürliche Konstanten. Nur der Übersichtlichkeit wegen sind die Figuren für die verschiedenen Metalle getrennt dargestellt. Beide Achsen sind in logarithmischem Maßstab gezeichnet.

Die Zahlen stimmen im allgemeinen gut überein. Bei den hohen Durchlässigkeiten zeigen zwar die gemessenen und die theoretischen Werte größere Abweichungen, dagegen geben aber die Meßpunkte über

drei Zehnerpotenzen hin den theoretischen Zusammenhang im wesentlichen richtig wieder.

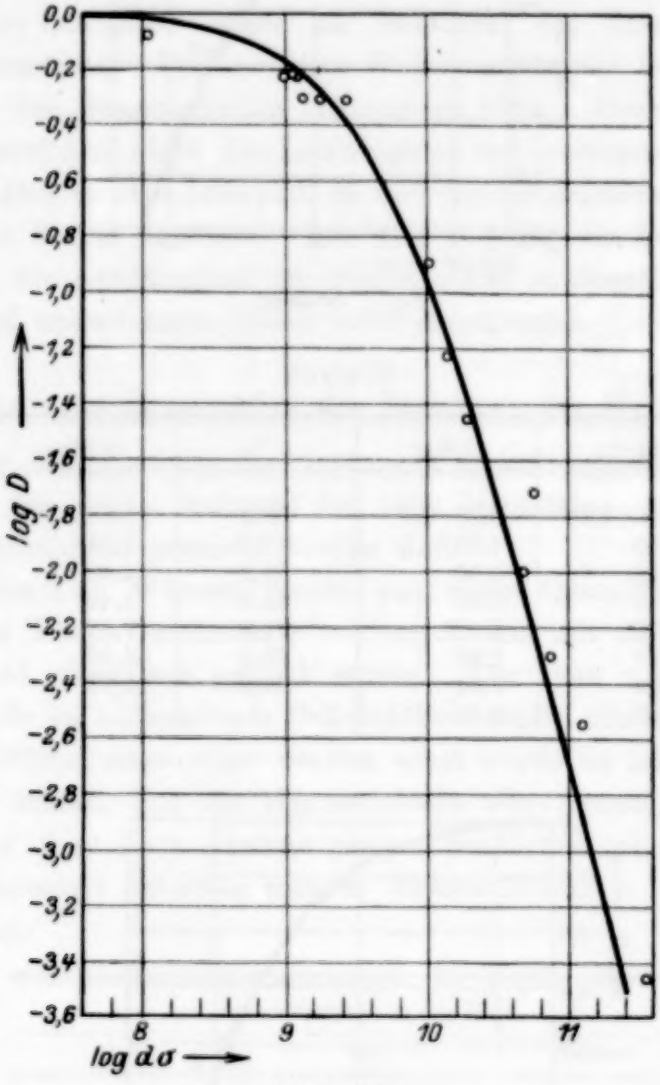


Fig. 6. Silber.

Silber.

D %	$(d\sigma)_D$	$(d\sigma)_W$	D %	$(d\sigma)_D$	$(d\sigma)_W$
0,035	$2{,}51 \cdot 10^{11}$	$3{,}52 \cdot 10^{11}$	48,1	$2{,}12 \cdot 10^{9}$	$2{,}25 \cdot 10^{9}$
0,287	$8{,}45 \cdot 10^{10}$	$12{,}3 \cdot 10^{10}$	48,9	2,06	2,80
0,50	6,27	7,31	49,3	2,03	1,80
0,99	4,33	4,75	49,4	2,02	1,32
1,94	2,96	5,68	59,1	1,44	1,00
3,46	2,01	1,93	59,1	1,44	1,18
5,8	1,50	1,38	60,4	1,37	1,16
12,7	$8{,}63 \cdot 10^{9}$	$10{,}6 \cdot 10^{9}$	81,6	$5{,}17 \cdot 10^{8}$	$1{,}13 \cdot 10^{8}$

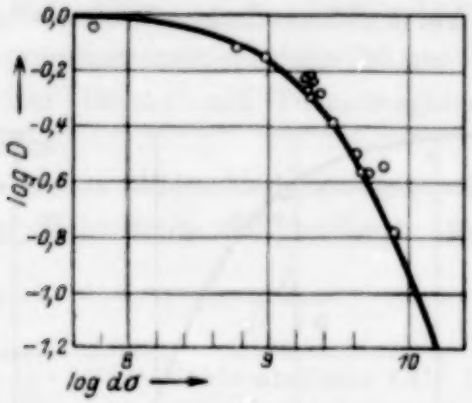


Fig. 7. Wismut.

Wismut.

D %	$(d\sigma)_D$	$(d\sigma)_W$	D %	$(d\sigma)_D$	$(d\sigma)_W$
16,2	$7{,}10 \cdot 10^9$	$8{,}20 \cdot 10^9$	52,2	$1{,}84 \cdot 10^9$	$2{,}02 \cdot 10^9$
26,8	4,45	4,70	57,8	1,51	2,14
26,8	4,45	5,50	58,2	1,49	1,88
28,6	4,17	6,80	58,9	1,45	2,03
31,4	3,75	4,23	70,0	$9{,}37 \cdot 10^8$	$9{,}65 \cdot 10^8$
40,2	2,77	2,90	76,3	6,92	5,85
50,7	1,94	2,04	89,3	2,79	0,55
51,2	1,90	2,36			

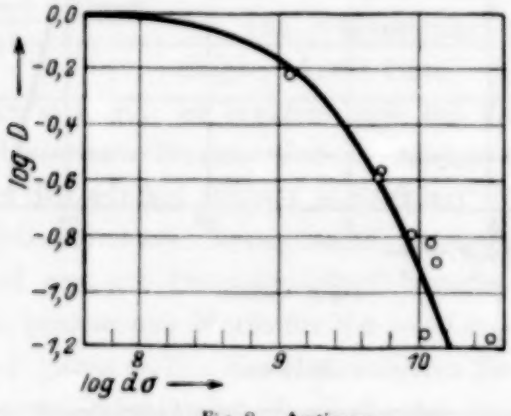


Fig. 8. Antimon.

Antimon.

D %	$(d\sigma)_D$	$(d\sigma)_W$	D %	$(d\sigma)_D$	$(d\sigma)_W$
6,8	$1{,}35 \cdot 10^{10}$	$3{,}28 \cdot 10^{10}$	16,0	$7{,}17 \cdot 10^9$	$8{,}94 \cdot 10^9$
7,0	1,33	1,04	26,2	4,56	5,24
12,6	$8{,}69 \cdot 10^9$	$13{,}0 \cdot 10^9$	27,0	4,42	5,28
14,8	7,54	12,5	58,3	1,48	1,12

Setzt man in die elektrisch bestimmten $d\sigma$-Werte die für massive Metalle geltenden Leitfähigkeiten ein, so ergeben sich folgende Dickenintervalle: Bi 4 bis 600 Å, Sb 5 bis 150 Å, Ag 0,02 bis 60 Å. Auch die dünnsten Schichten zeigen im Sichtbaren ein bereits merkliches Reflexionsvermögen. Die auf diese Weise errechneten Dicken sind zumindest bei den dünnen Folien offenbar zu klein. Derartige Schichten besitzen demzufolge nicht die Leitfähigkeit des massigen Metalles, ihre Dicke liegt also in dem Intervall, in dem bekanntermaßen die Leitfähigkeit anomale Werte annimmt. Auf eine Messung der Dicke und damit Bestimmung der Leitfähigkeit der Folien wurde in dieser Arbeit, um sie nicht zu weit auszudehnen, jedoch nicht eingegangen.

D. Untersuchungen über die Struktur der Metallfolien.

In folgendem sind die Beobachtungen zusammengestellt, die bei der Herstellung der Folien, während der oben beschriebenen Messungen und an diese anschließend gemacht worden sind.

I. Wismut. Wismut wurde aus einem Quarzöfchen mit einer Öffnung von 1 mm Durchmesser verdampft, das mit darumgewickeltem Wolframdraht elektrisch geheizt wurde. Der Ofen wurde dabei rotglühend. Die zu bedampfende Celluloidhaut mußte mindestens 7 cm von dem Ofen entfernt angeordnet werden, sonst wurde sie infolge der hohen Temperatur schlaff, und die Wismutschicht wurde matt. Auch bei Bedampfung in etwa 8 cm Abstand (wegen der Größe des Rezipienten die größte Entfernung) bekamen manche dickere Folien in der Mitte noch eine Trübung.

Durchlässigkeit in % für		
Grün	Rot	Ultrarot
5	4	34
17	12	54
39	39	64
62	56	93

In der Durchsicht erschienen alle Wismutfolien gleichmäßig. Die dickeren wiesen häufig einige Poren auf. Bei Gelegenheit der Homogenitätsprüfung* von Silberfolien wurde auch die Durchlässigkeit in ver-

* Diese Messungen sind allgemein so vorgenommen worden, daß die Folien an einem Diaphragma mit einer Öffnung von etwa 3 mm Durchmesser vorbeigeschoben wurden, so daß nacheinander verschiedene Gebiete von eben etwa 3 mm Durchmesser, die auf demselben Durchmesser der Folie liegen, zur Messung gelangten.

schiedenen Teilen einer Wismutfolie gemessen. Sie war innerhalb der Meßfehler konstant. Zur Charakterisierung der Dicke seien die Durchlässigkeiten einiger Wismutschichten im sichtbaren Spektralgebiet angeführt.

II. Antimon. Antimon, das aus einem gleichen Ofen wie Wismut verdampft wurde, schlägt sich folgendermaßen nieder: Zuerst bildet sich auf der Trägermembran eine hellgelbbraune, sehr durchsichtige, gleichmäßige Schicht, die allmählich dicker und dunkler wird und ein sehr geringes Reflexionsvermögen aufweist. Sie wird gleichmäßig dicker bis zu einer gewissen Grenze*. Dann treten plötzlich auf der homogenen Grundschicht einige Punkte auf, die in der Durchsicht graublau und wesentlich dunkler als die Umgebung und in der Aufsicht stark glänzend erscheinen. Diese Punkte mehren sich und werden größer, wobei sie immer kreisförmig bleiben. Sie fließen allmählich ineinander, bis schließlich die ganze Fläche tiefgraublau durchscheint. Die Schicht ist dann wieder homogen und bleibt es auch bei weiterer Bedampfung. Sie wird dann dunkelbraungrau und endlich undurchsichtig.

Wenn die Verdampfung in dem Moment unterbrochen wird, in dem sich die ersten dunklen Flecke gebildet haben, und die Folie aus dem Vakuum genommen wird, setzt sich der Ausbreitungsprozeß spontan an freier Luft fort, meist, bis die ganze Fläche wieder gleichmäßig erscheint. Manchmal kommt er auch schon vorher zum Stillstand. Die Dauer der Ausbreitung dieser Flecke ist sehr verschieden. Sie schwankt zwischen einigen Minuten und mehreren Stunden.

Die Aufnahmen (Fig. 9) zeigen den Vorgangdeutlich. Es sind direkte Kontaktkopien, die in Abständen von einigen Minuten aufgenommen wurden — die erste etwa 5 Minuten, nachdem die Folie aus dem Vakuum genommen worden war. Sie geben die Helligkeitsunterschiede etwas übertrieben wieder.

Die Folien wurden mittels eines Mikroskops mit starker Vergrößerung untersucht, und es zeigte sich folgendes: Sowohl die erste als auch die zweite Erscheinungsform sehen im Mikroskop in sich homogen aus, aber an der Grenze zwischen beiden, besonders wenn die Ausbreitung zum Stillstand gekommen ist, zeigt die zweite deutliches kristallines Gefüge.

Man muß sich also den Vorgang so vorstellen, daß sich das Antimon zuerst in einer instabilen amorphen Modifikation niederschlägt, die dann allmählich in die stabile kristalline übergeht.

---

* Die von der Verdampfungsgeschwindigkeit abhängt.

Weitere Untersuchungen stellten fest: Die Geschwindigkeit der Ausbreitung des kristallisierten Zustandes wächst mit der Temperatur. Wenn man die Folie z. B. über eine erwärmte Metallplatte hielt, schritt die kristalline Modifikation fast ruckartig vor. (Das war allerdings nicht bei allen Folien der Fall, wie sich überhaupt nicht alle Folien gleichartig verhielten. Bei Antimonschichten, die ohne Ausfrieren des Quecksilbers hergestellt wurden — im Verdampfungsgefäß herrschte also noch der Quecksilberdampfdruck von 10^{-3} mm —, änderte sich die Modifikation nur mit der Bedampfung. Es trat also weder eine spontane weitere Umsetzung ein, noch konnte sie durch Erwärmung weitergetrieben werden.)

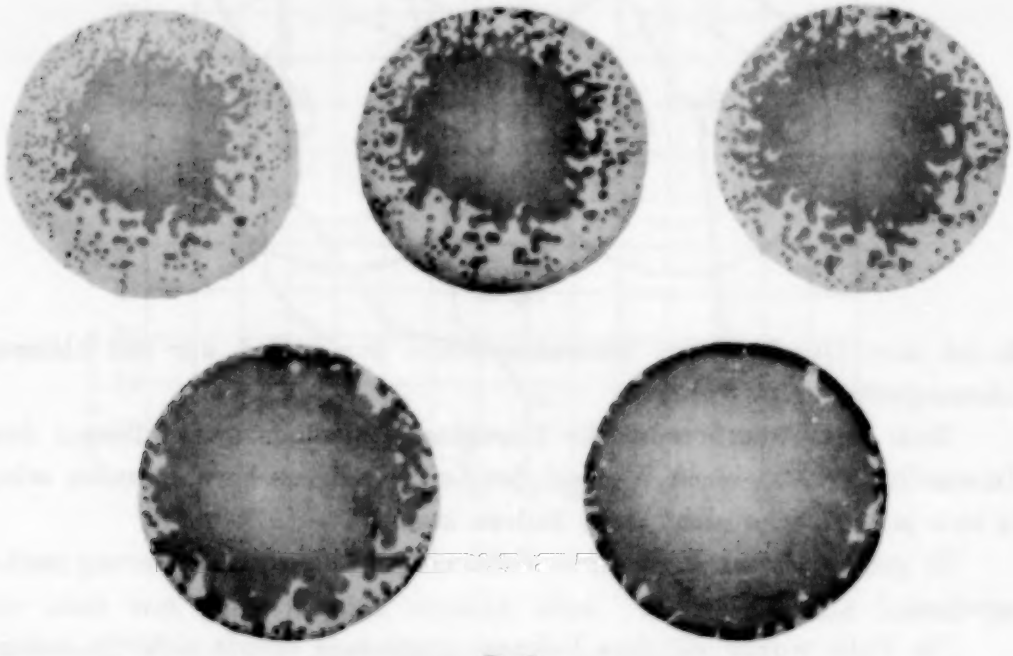


Fig. 9.

Ultraroter Strahlung gegenüber verhalten sich beide Modifikationen verschieden. Die Durchlässigkeit der ersten beträgt stets fast 100 %, bei der kristallinen ist sie abhängig von der Dicke, bleibt aber immer unter 25 %, sofern die Umsetzung spontan erfolgt. (Bei Folie Nr. 8 der Fig. 4 begann die Kristallisation schon, als sie noch relativ dünn war, kam an freier Luft allmählich zum Stehen und wurde erst durch Erwärmung vervollständigt.)

Während der Umwandlung ändert sich natürlich die Durchlässigkeit. Sie betrug bei einer Folie 10 Minuten nach der Herstellung 95 %, nach 1 Stunde 61 %, nach $1^1/_2$ Stunden 58 % und am nächsten Tage 21 %. Bei einer anderen sank sie in 4 Minuten von 100 % auf 60 %.

Es seien noch die Durchlässigkeiten im Sichtbaren angeführt und mit den ultraroten verglichen.

Nummern in Fig. 4	Grün	Rot	Ultrarot	Modifikation
6	4 %	4 %	12 %	kristallin
7	6,1	6,9	23	„
8	6,3	9,0	57	„
9	27	31	99	amorph

Die Durchlässigkeit in verschiedenen Teilen der kristallinen Folien Nr. 7 und 8 möge auf folgende Weise dargestellt sein (siehe Fig. 10).

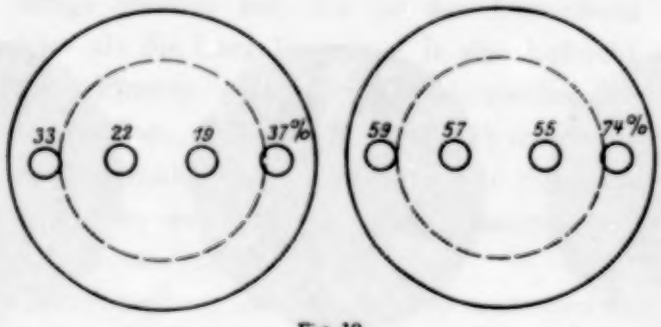


Fig. 10.

Es ist also innerhalb des benutzten Teiles der Folie* nur mit kleinen Inhomogenitäten zu rechnen.

Nach der Theorie muß die Durchlässigkeitsänderung während der Umwandlung durch einen Wechsel des Leitvermögens hervorgerufen sein, da sich ja die Dicke nicht mehr ändern kann.

Es gelang, diesen Wechsel in Form einer Widerstandsänderung nachzuweisen.

Die Folie wurde aus dem Vakuum genommen, sowie sich die ersten Kristallisationszentren zeigten, und sofort in die Widerstandsmeßvorrichtung gespannt**.

Das Ergebnis zeigen die Kurven, in denen der in Abständen von einigen Minuten gemessene Widerstand logarithmisch als Ordinate in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen ist. Er fällt in verschiedenen Zeiten von Werten in der Größenordnung 10^5 auf solche der Größenordnung 10^2 Ohm.

Die Steilabfälle der Widerstände fanden zu den Zeiten statt, in denen der kristallisierte Zustand die Klemmbacken erreichte. Bei Folie a er-

* Durch den punktierten Kreis umgrenzt.

** Auch hier traten die erwähnten Schwierigkeiten auf. Nur wenige Folien ergaben einen endlichen Widerstand.

reichte die Umwandlung die beiden Klemmen zu merklich verschiedenen Zeiten. Das drückt sich deutlich in der Kurve aus. In der Größenordnung der 10^3 Ohm strebt der Widerstand dann einem Endwert zu,

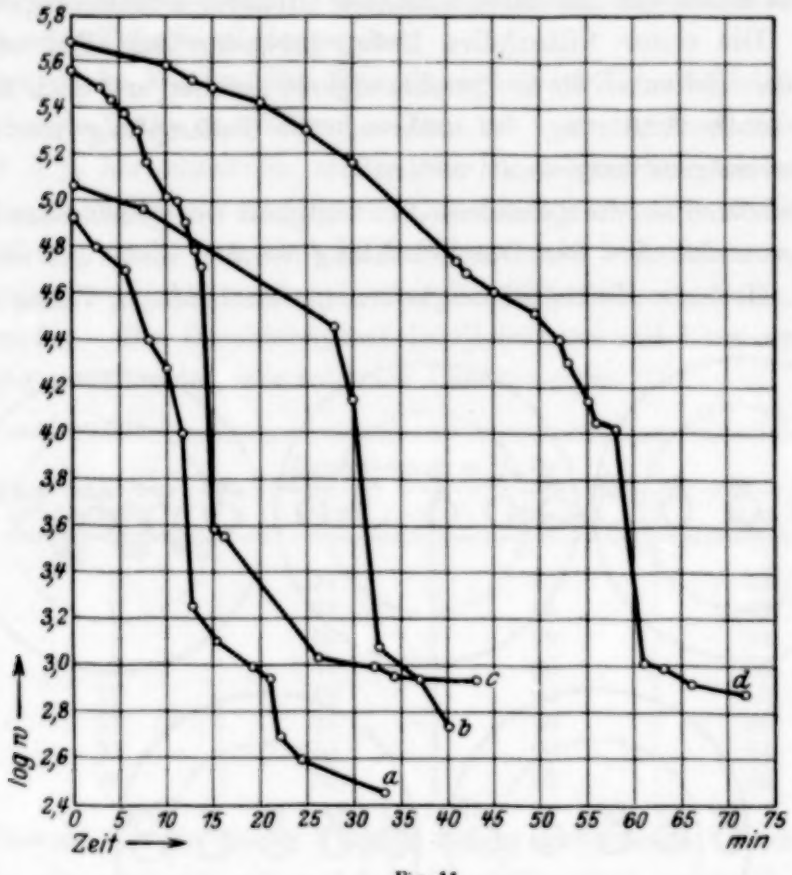


Fig. 11.

der aber erst nach Stunden erreicht wird. Die ersten und letzten gemessenen Widerstände sind hier zusammengestellt:

Folie	a	b	c	d
Anfangswert	86 900 Ω	116 500 Ω	360 000 Ω	494 000 Ω
Endwert	290	570	900	600

Die $d\sigma$ der auskristallisierten Folien liegen in der Größenordnung $5 \cdot 10^9$, das entspricht eben den schon oben angegebenen Durchlässigkeiten bis 25 %. Dagegen betragen die $d\sigma$ der amorphen Modifikation 10^6 bis 10^7, das sind Durchlässigkeiten im Intervall 99,981 bis 99,819 %. Diese Durchlässigkeiten sind zwar nicht meßbar, aber wahrscheinlich. Daß in den Meßreihen die amorphen Folien 5 und 9 Durchlässigkeiten zeigen, die von diesen Werten abweichen, bedeutet keinen Widerspruch; denn in dieser Größenordnung ist die Durchlässigkeit der Celluloidschicht bei

weitem kleiner als die des Metalles, so daß die gemessenen Werte innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

III. Silber. Bereits bei der Herstellung der ersten Folien zeigte es sich, daß es schwer ist, Silberschichten mittlerer Durchlässigkeit herzustellen. Die ersten Silberfolien ließen entweder fast alles oder gar nichts durch. Folien mittlerer Durchlässigkeit konnten erst nach längerer Erfahrung nach Schätzung des während der Bedampfung wachsenden Reflexionsvermögens hergestellt werden.

Anschließend an die gefundene Abhängigkeit der gemessenen Durchlässigkeit von der Art der Durchstrahlung wurden nach der oben beschriebenen Methode die Durchlässigkeiten in verschiedenen Teilen einiger

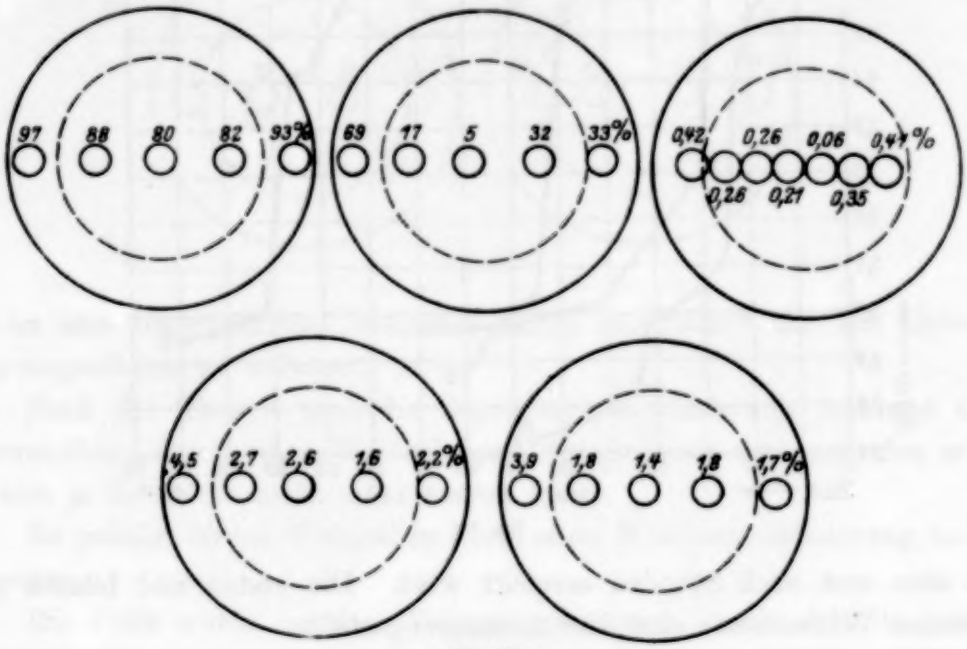


Fig. 12.

Folien gemessen. Sie schwankt — auch bei sehr dicken Folien — innerhalb eines Exemplares um Beträge, die sich bis um eine Zehnerpotenz unterscheiden (siehe Fig. 12)*.

Rand	Mitte
$9{,}0 \cdot 10^9$	$19 \cdot 10^9$
1,0	2,3
0,4	1,8

* Der punktierte Kreis umgrenzt wieder den in den Durchlässigkeitsmeßreihen benutzten Teil der Folie.

Diese Durchlässigkeitsänderung muß nach der Theorie in einer Verschiedenheit der $d\sigma$-Werte von Ort zu Ort begründet sein. Deswegen wurden die Widerstände kleiner Stücke derselben Folie vom Rande und aus der Mitte gemessen. Die sich aus ihnen ergebenden $d\sigma$ sind in vorstehender Tabelle wiedergegeben.

Der starke Wechsel der Durchlässigkeit im Ultrarot ist nicht durch schwankende Dicke zu erklären. Denn um z. B. die Durchlässigkeit von 69 auf 5 % herabzusetzen, müßte die Dicke innerhalb einer Folie um fast eine Zehnerpotenz variieren. Das ist sicher nicht der Fall. Diese Schwankung müßte sich auch in der Durchsicht bemerkbar machen. Im durchgehenden Lichte erscheinen aber alle Silberfolien in sich vollkommen gleichmäßig. Die Durchlässigkeit im Sichtbaren und Ultraroten ist unabhängig voneinander, wie folgende Zahlen zeigen.

Durchlässigkeit in % für			
Ultrarot	Weiß	Ultrarot	Weiß
0	24	57	53
0	51	66	49
3	48	79	51
7	57	82	58
17	49	92	52
17	58	96	49
21	60	96	51
46	52	98	45

Sowohl die in dieser Tabelle häufig auftretende Durchlässigkeitsumkehr als auch die schwankende Durchlässigkeit innerhalb einer Folie erklären sich durch die Existenz* zweier Silbermodifikationen mit verschiedener elektrischer Leitfähigkeit.

Diese Erklärung wird noch auf eine andere Weise nahegelegt. Es traten nämlich Silberfolien auf, die sofort nach der Herstellung eine etwa 100 %ige ultrarote Durchlässigkeit besaßen, die dann innerhalb mehrerer Stunden auf wesentlich niedrigere Werte sank. Die spontane Durchlässigkeitsänderung zweier Folien ist in der Fig. 13 veranschaulicht.

Des weiteren gelang es auch, bei manchen Folien die anfänglich etwa 100 %ige Durchlässigkeit durch Erwärmen zu erniedrigen, und zwar je nach der Dauer auf beliebige Werte, die dann konstant blieben. Die Folien 8 und 9 der Fig. 4 sind solche, deren Durchlässigkeit auf 70 und

* Sie ist in vielen älteren Arbeiten nachgewiesen: H. Lüdtke, Wied. Ann. **50**, 678, 1893; C. Grimm, Ann. d. Phys. **5**, 448, 1901; A. Riede, ebenda **45**, 881, 1914.

80 % herabgesetzt wurde. Die mit der Durchlässigkeitsänderung verbundene Änderung der Leitfähigkeit konnte infolge der schon erwähnten Schwierigkeiten der Widerstandsmessung bei dünnen Folien leider nicht festgestellt werden. Bei sehr vielen derartigen Versuchen ergab sich stets ein unendlicher Wert des Widerstandes. Doch liegt darüber eine große Anzahl älterer Untersuchungen * vor, in denen spontane und durch Erwärmung hervorgerufene oder beschleunigte Widerstandsabnahme bis um drei Zehnerpotenzen bei dünnen Silberschichten beobachtet wurde.

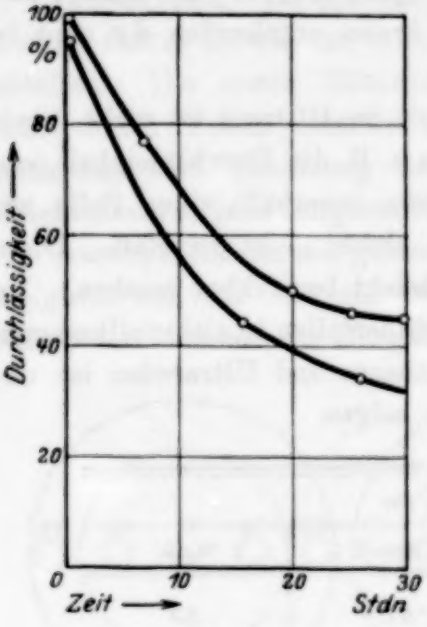


Fig. 13.

Neu ist in dieser Hinsicht lediglich der Aufschluß, den die Durchlässigkeit über die Verteilung der beiden Modifikationen innerhalb einer Folie gibt.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Privatdozenten Dr. M. Czerny, dem ich für die vielen Hinweise, die er mir im Verlaufe der Arbeit gab, und das große Interesse, mit dem er das Fortschreiten derselben verfolgte, zu tiefstem Danke verpflichtet bin.

Dank schulde ich auch Herrn Geheimrat Prof. Dr. W. Nernst für die freundliche Überlassung der Institutsmittel zur Ausführung dieser Arbeit.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1928.

* G. Vincent, Ann. chim. phys. **19**, 421, 1900; L. Houllevigue, ebenda **21**, 197, 1910; H. Lüdtke, A. Riede, C. Grimm, l. c.; H. Fritze, Ann. d. Phys. **47**, 763, 1915.

Zur Theorie der Kopplungsverbreiterung von Spektrallinien.

Von **J. Holtsmark** in Trondhjem.

(Eingegangen am 23. März 1929.)

Die quantenmechanische Übertragung der Kopplungstheorie für die Breite der Spektrallinien wird diskutiert, die Proportionalität der Breite mit der Quadratwurzel aus der Resonatorendichte bleibt bestehen. Die von anderer Seite gefundene Proportionalität mit der Dichte folgt, wenn nur je zwei Resonatoren berücksichtigt werden. Eine irrtümliche Anwendung der Kopplungstheorie von Waibel wird korrigiert, nach Richtigstellung ergibt sich größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen seinen Resultaten bei Cs und der Theorie des Verfassers. Die früher von Hasche, Polanyi und Vogt gefundenen kleinen Kopplungsbreiten an Emissionslinien sind wahrscheinlich durch die geringere Kopplung der emittierenden Oszillatoren zu erklären; Näheres wird man aus der quantenmechanischen Untersuchung des Problems erwarten dürfen.

Wenn eine Spektrallinie von einem Gas absorbiert oder emittiert wird, tritt ein als Kopplungsverbreiterung bezeichneter Effekt auf, welcher die Verstimmung der für die Spektrallinie maßgebenden virtuellen Oszillatoren durch ihre gegenseitige Kopplung Rechnung trägt. Der Effekt wird merklich und kann im Absorptionsspektrum eines kräftig absorbierenden Gases groß werden. Wenn man annimmt, daß das Strahlungsfeld der virtuellen Oszillatoren demjenigen eines klassisch strahlenden Dipols gleich ist, kann die Berechnung angenähert durchgeführt werden*, man erhält als wichtigstes Resultat, daß die Breite der Spektrallinie proportional der Wurzel aus der Dichte der virtuellen Oszillatoren sein muß. Der Proportionalitätsfaktor läßt sich nicht genau berechnen, weil die Annahme des klassisch strahlenden Dipols natürlich nicht bis auf beliebig kleine Abstände vom Strahler gültig bleibt, es wurde daher provisorisch ein Atomradius eingeführt, innerhalb dessen keine Einwirkung mehr berücksichtigt wurde. Von L. Mensing** wurde nach der alten Quantentheorie die gegenseitige Beeinflussung zweier Bohrschen Bahnen berechnet, sie ergab eine Proportionalität zwischen Breite der Spektrallinien und Dichte der absorbierenden (emittierenden) Atome. Es wurde vielfach angenommen, daß die verschiedenen Dichtegesetze der beiden Theorien in dem Gegensatz klassisch-quantentheoretisch begründet lag, was bei näherem Zusehen nicht der Fall ist. Vielmehr erhält man das Quadratwurzel-

* J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **34**, 722, 1925.

** L. Mensing, ebenda, S. 611.

gesetz, wenn man die Kopplung einer großen Zahl Atome untersucht, und die einfache Proportionalität, wenn man nur je zwei Atome berücksichtigt, wie es auch aus anderen Gebieten der Physik bekannt ist. Nach der Quantenmechanik wird das Problem wieder sehr analog dem klassischen, weil die virtuellen Oszillatoren gerade ein Ausdruck für die quantenmechanische Dispersionstheorie darstellen. Nur dürfte es jetzt möglich sein, den Proportionalitätsfaktor im Quadratwurzelgesetz wirklich zu berechnen. Das klassische Hauptachsenproblem bleibt in der quantenmechanischen Behandlung bestehen, aber natürlich mit anderen Werten der Matrixelemente. Ich behalte mir vor, dies demnächst ausführlich zu zeigen.

Kürzlich sind sehr genaue Messungen der Kopplungsbreite in der Hauptserie des Cs von Waibel* publiziert worden. Er findet in allen Fällen das Quadratwurzelgesetz gut bestätigt. Bei der Berechnung der Breite nach meiner Formel ist jedoch irrtümlich die Zahl der absorbierenden Atome, anstatt der Zahl der Oszillatoren in die Formel eingesetzt, so daß Herr Waibel viel zu große Breiten berechnet. In dem von ihm angegebenen Beispiel berechnet er z. B. die Breite zu $\nu' = 527 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$, während experimentell $\nu' = 12{,}2 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$ gefunden wurde. Da jedoch die Atomzahl 10^4- bis 10^5mal so groß wie die Resonatorenzahl war, so muß das von Waibel berechnete ν' durch 100 bzw. 360 dividiert werden, man kommt dann gerade in die richtige Größenordnung. Wie oben bemerkt wurde, kann man durchaus keine quantitative Übereinstimmung der Absolutwerte erwarten, unter anderem weil der provisorisch eingeführte Atomradius unbekannt ist. Aus demselben Grunde kann man auch nichts über die Abhängigkeit der Linienbreite von der Gliednummer aussagen; die von Herrn Waibel beobachtete Konstanz bei großem n ist daher, falls sie nicht durch Störungen vorgetäuscht sein sollte, äußerst interessant, und müßte aus der quantenmechanischen Behandlung gefolgert werden können.

Aus der Theorie der Kopplungsverbreiterung folgt keineswegs, daß die Intensitätsverteilung eine exponentielle sein muß. Um aber zu zahlenmäßigen Resultaten zu gelangen, wurde eine solche Intensitätsverteilung willkürlich zugrunde gelegt. Nach den Messungen von Schütz muß die wirkliche Intensitätsverteilung schwächer abfallen als die exponentielle, dagegen muß sie wieder stärker abfallen als die Voigtsche des klassischen Resonators. Dafür sprechen die Messungen von Hasche,

* F. Waibel, ZS. f. Phys. **53**, 549, 1929.

Polanyi und Vogt*. Es kann auch direkt aus dem Zustand geschlossen werden, daß eine Sammlung gekoppelter gleichartiger Resonatoren eine Resonanzkurve hat, die mehr „rechteckig" ist als die Resonanzkurve eines einzelnen Resonators. Man vergleiche hierzu die Theorie der elektrischen Filter.

Daß Hasche, Polanyi und Vogt nach ihrer Methode scheinbar viel zu kleine Breiten finden, dürfte darauf beruhen, daß die Intensitätsverteilung in der Mitte der Absorptionslinie unbekannt ist. Weiter ist es nicht statthaft, die für Absorption entwickelte Kopplungstheorie auf Emission direkt quantitativ zu übertragen, weil die Parallelität der gekoppelten Oszillatoren dann wegfällt. Da die Existenz des Kopplungseffekts wohl außer Zweifel steht, bleibt keine andere Möglichkeit übrig, um die von Hasche, Polanyi und Vogt beobachteten großen Absorptionen zu erklären. Näheren Aufschluß wird man aus der quantenmechanischen Untersuchung erwarten dürfen.

Trondhjem, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule, 20. März 1929.

* E. Hasche, M. Polanyi und E. Vogt, ZS. f. Phys. **41**, 583, 1927.

(Aus dem Chemical Research Institute, Shanghai.)

Warum bei radioaktiven Umwandlungen keine H-Kerne ausgesandt werden können.

Von **Aristid v. Grosse** in Shanghai.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. März 1929.)

Es wird auf Grund der Einsteinschen Gleichung und der Astonschen Kurve gezeigt, daß die Aussendung von H-Kernen aus radioaktiven Atomen, im Gegensatz zur Emission von α-Teilchen, kein exothermer, sondern ein endothermer, energieverbrauchender Prozeß ist.

Beim radioaktiven Zerfall der Atome werden bekanntlich, außer Elektronen, nur He-Kerne (α-Teilchen) ausgesandt. Von vornherein wäre jedoch die Aussendung von anderen Kernen, vor allen Dingen H-Kernen, denkbar und diese Möglichkeit ist öfters erörtert worden*. Bisher ist jedoch nie eine radioaktive H-Strahlung bemerkt worden. Im folgenden wird eine Erklärung hierfür gegeben.

Damit eine radioaktive Umwandlung stattfinden kann, muß sie unter Energieentwicklung vor sich gehen, und da nach der Einsteinschen Gleichung** der speziellen Relativitätstheorie

$$E = m \cdot c^2$$

(E = Energie, m = Masse und c = Lichtgeschwindigkeit in CGS-Einh.) ist, muß zugleich ein äquivalenter Massenverlust stattfinden oder, mit anderen Worten, die Masse des radioaktiven Mutteratoms muß, entsprechend der ausgestrahlten Energiemenge, größer sein als die Summe der Massen seiner Zerfallsprodukte. Es gilt also die Gleichung (1)

$$A_M = A_T + A_{em} + \frac{E}{c^2} \qquad (1)$$

(wo A_M, A_T, A_{em} die genauen Atomgewichte der Mutter- bzw. Tochtersubstanz und des emittierten Teilchens sind und E die ausgestrahlte Energie bedeutet).

Die genauen Massen der Atome lassen sich nun auf Grund der kürzlich veröffentlichten Kurve von Aston*** mit ziemlicher Sicherheit berechnen.

---

* Vgl. St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität. 2. Aufl., S. 32, 1927.
** A. Einstein, Ann. d. Phys. **18**, 639, 1905.
*** F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 487, 1927.

In der Fig. 1 ist der Verlauf der Astonschen Kurve im Bereich der radioaktiven Elemente wiedergegeben *. Aus dem Packungsanteil p_A eines Isotops der Masse A berechnet sich sein genaues Atomgewicht A_g nach der Gleichung (2)

$$A_g = A(1 + p_A) \tag{2}$$

Würde beispielsweise ein Uranisotop U_{238} unter H-Kern-Emission sich in ein Isotop des Ekatantals Et_{237} umwandeln, so müßte die Gleichung

$$238{,}0845 = 237{,}0822 + 1{,}0078 + \frac{E}{c^2}$$

oder

$$\frac{E}{c^2} = \triangle m = -0{,}0055 \text{ g pro g-Atom}$$

bestehen, da p_{238}, p_{237} und p_H gleich 3,55 bzw. 3,47 und $77{,}8 \cdot 10^{-4}$ sind (siehe Fig. 1).

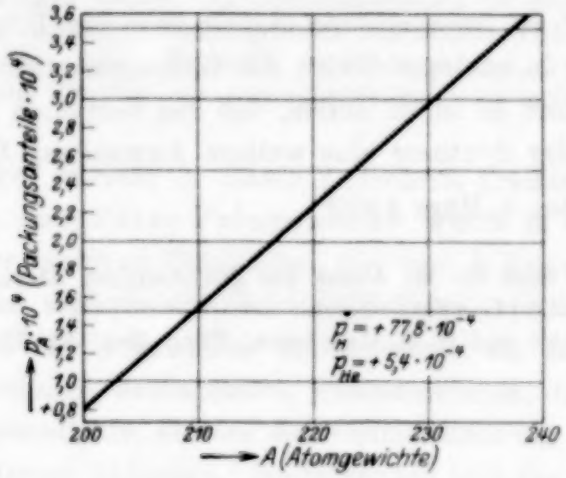


Fig. 1.

Ganz allgemein gilt für H-Kern-Umwandlungen die Beziehung:

$$A(1 + p_A) = (A - 1)(1 + p_{A-1}) + 1 + p_H + \frac{E}{c^2}$$

oder

$$\frac{E}{c^2} = \triangle m = \{A(p_A - p_{A-1}) + p_{A-1}\} - p_H.$$

Da bei radioaktiven Elementen A zwischen 200 und 240 liegt, kann der $\{\}$-Ausdruck nur zwischen $15{,}2 - 21{,}0 \cdot 10^{-4}$ schwanken und folglich der Massenverlust

$$\triangle m = \frac{E}{c^2} \text{ zwischen } -0{,}0063 \text{ und } -0{,}0057 \text{ g für 1 g-Atom}$$

* Die Kurve wurde auf Grund der Astonschen Zahlen im VIII. Bericht der Deutschen Atomgewichtskommission extrapoliert; siehe Chem. Ber. **61**, 31, 1928.

liegen. Dies entspricht im Mittel einer Energiemenge

$$E = -60 \cdot 10^{-4} \cdot c^2 = -54 \cdot 10^{17} \text{ erg für 1 g-Atom}$$

oder dividiert durch die Avogadrosche Zahl $60{,}61 \cdot 10^{22}$

$$= -0{,}9 \cdot 10^{-5} \text{ erg für 1 Atom.}$$

Es kann also eine H-Kern-Aussendung aus radioaktiven Atomen, infolge des großen Packungsanteils des Wasserstoffkerns, nur unter Massenzuwachs oder großer Energiezufuhr von außen, folglich niemals von selbst, stattfinden*.

Die Energiemenge, die für einen Zerfall unter H-Kern-Emission zugeführt werden muß (ungefähr $0{,}9 \cdot 10^{-5}$ erg für 1 Atom) ist praktisch ebenso groß wie die, die bei einer He-Kern-Aussendung frei wird (ungefähr $1{,}10^{-5}$ erg für 1 Atom).

Es muß erwähnt werden, daß vor kurzem R. A. Millikan und G. H. Cameron** in ihrer schönen Arbeit über den Ursprung der kosmischen Strahlung in analoger Weise die Bildungsenergie einiger Atome berechnet haben, und es ist zu hoffen, daß das Verfahren für Fragen des Atomzerfalls und der Synthese eine weitere Anwendung finden wird.

Shanghai, den 5. März 1929.

---

* Dasselbe gilt auch für die Atome der gewöhnlichen Elemente, wie die Anwendung der Gleichung (1) sofort ergibt.

** R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **32**, 533, 1928.

Über die Veränderung von Resonanzlinien durch vielfach wiederholten Comptoneffekt.

Von **W. Orthmann** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1929.)

Es wird gezeigt, wie sich zunächst unter vereinfachenden Voraussetzungen das von J. Franck durch wiederholten Comptoneffekt erklärte Auftreten von Emissionslinien am langwelligen Rande von Absorptionslinien in gewissen Sternspektren quantitativ als Lichtquantendiffusionsproblem mit zeitlich veränderlicher Diffusionskonstanten behandeln läßt. Weiterhin wird abgeschätzt, wie sich das Ergebnis der Rechnung beim Fortfall der vereinfachenden Voraussetzungen ändern muß.

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit von W. Orthmann und Peter Pringsheim* wurde in qualitativer Weise diskutiert, unter welchen Umständen die von J. Franck** angegebene Erklärung eines astrophysikalischen Effektes zutreffend sein könnte: Franck erklärt die in gewissen Sternspektren am langwelligen Rande von Absorptionslinien beobachteten Emissionslinien durch Addition der einzelnen Comptoneffekte, die bei der Vielfachstreuung des Lichtes in der Gashülle des Sternes auftreten. Im folgenden soll das dabei vorliegende Problem der Diffusion von Lichtquanten durch Gasatmosphären, soweit es möglich ist, quantitativ behandelt werden.

Zur Durchführung der Rechnung werde ein Stern des in Frage kommenden Typus zunächst folgendermaßen schematisiert. Im Innern befinde sich eine sehr kleine glühende Kugel, die ein kontinuierliches Spektrum emittiert. Sie sei umgeben von einer scharf begrenzten kugelförmigen Gashülle von konstanter, sehr geringer Dichte, der eine Resonanzlinie im Bereich des kontinuierlichen Spektrums zugehört. Die Dichte sei so gering, daß auch bei sehr vielen Streuprozessen keine merkliche Energie durch Stöße zweiter Art verloren geht, und die Temperatur so

---

* W. Orthmann u. Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **53**, 367, 1929. (Im folgenden als I zitiert.)

** J. Franck, Naturwissensch. **15**, 236, 1927.

niedrig, daß die Atome als ruhend betrachtet werden können*: die Form der Resonanzlinie sei ausschließlich durch die Strahlungsdämpfung gegeben.

Diejenigen Lichtquanten, die ursprünglich irgend eine Frequenz in der Gegend der Resonanzlinie haben, diffundieren vom Mittelpunkt aus in die Gashülle hinein, wobei sie bei jedem Streuakt im Mittel über alle Richtungen eine Frequenzverschiebung $\delta\nu$ durch Comptoneffekt und eine entsprechende Änderung ihrer mittleren freien Weglänge erfahren, und kommen schließlich nach einer gewissen Zahl von Streuakten aus der Gashülle heraus. Um die Intensitätsverteilung des austretenden Lichtes als Funktion der Frequenz zu kennen**, muß man wissen, wie groß die Wahrscheinlichkeit für ein Lichtquant einer beliebigen Anfangsfrequenz ist, die Gashülle gerade nach einer bestimmten Zahl Z von Streuprozessen zu verlassen. Diese Zahl Z läßt sich, wie weiter unten gezeigt wird, als Funktion der Zeit ausdrücken, so daß die Frage auch so formuliert werden kann: Wieviel von den Lichtquanten einer gewissen Anfangsfrequenz, die sich zur Zeit $t = 0$ im Zentrum befanden, werden zwischen den Zeiten t und $t + dt$ die äußere Begrenzung der Gashülle passieren?

Die Antwort auf diese Frage gibt diejenige Lösung der Diffusionsgleichung für den zentralsymmetrischen Fall, die der Anfangsbedingung genügt, daß zur Zeit $t = 0$ die Konzentration der Lichtquanten im ganzen Raume mit Ausnahme einer kleinen Umgebung des Kugelmittelpunktes $= 0$ ist, und der Grenzbedingung, daß die Konzentration an der äußeren Begrenzung zu allen Zeiten $= 0$ bleibt, da die Lichtquanten dort aus dem Diffusionsprozeß ausscheiden. Außerdem ist die Diffusionskonstante in diesem Fall eine weiter unten angegebene Funktion der Zeit und der anfänglichen Frequenz der Lichtquanten***. Zunächst sei die diesen Bedingungen entsprechende Lösung der Diffusionsgleichung gegeben.

Die Diffusionsgleichung für den kugelsymmetrischen Fall hat hier die Form:

$$\frac{\partial (rc)}{\partial t} = D(t) \cdot \frac{\partial^2 (rc)}{\partial r^2}\text{****}, \qquad (1)$$

---

* Vgl. I, § 6 und diese Arbeit, S. 777.

** Zur Beobachtung kommt das Licht, das die gesamte Gashülle in einer bestimmten Richtung verläßt.

*** Über die Berechtigung eines solchen Ansatzes vgl. ****, S. 771.

**** Zum Beispiel: Riemann-Weber, Differentialgleichungen der Physik, 7. Aufl., II. Bd., S. 200; dort ist D eine Konstante.

wo c die Konzentration der Lichtquanten und $D(t)$ die zeitabhängige Diffusionskonstante bedeutet. In ähnlicher Weise wie bei konstantem D* ergeben sich als partikulare Lösungen**:

$$rc = e^{-\lambda^2 \int_0^t D(t)\,dt} \cdot \begin{cases} A \sin \lambda r \\ B \cos \lambda r \end{cases}, \tag{2}$$

von denen die erste der angegebenen Grenzbedingung genügt, wenn $\lambda = \frac{n\pi}{R}$ gesetzt wird, wobei R der Radius der Gashülle ist. Daraus folgt als allgemeine Lösung für unseren Fall:

$$rc = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot e^{-\frac{n^2\pi^2}{R^2}\int_0^t D(t)\,dt} \cdot \sin \frac{n\pi}{R} \cdot r. \tag{3}$$

Die A_n ergeben sich aus der Anfangsbedingung:

$$(rc)_{t=0} = \Phi_0(r) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \sin \frac{n\pi}{R} \cdot r.$$

Die Anfangsbedingung sei so gewählt, daß zur Zeit $t = 0$ eine Anzahl M_0 von Lichtquanten irgend einer Anfangsfrequenz innerhalb einer dünnen Schicht von der Dicke dr_1 auf der Oberfläche des kleinen glühenden Zentralsterns vom Radius r_1 gleichmäßig verteilt sein möge. Eine weitere Grenzbedingung für die Oberfläche dieser kleinen Kugel einzuführen, erübrigt sich so lange, als die freien Weglängen der Lichtquanten so groß gegenüber r_1 sind, daß der Fall der Rückkehr eines Lichtquants auf die Kugel sehr selten ist, was zunächst angenommen werden soll***.

Es gilt dann:

$$\Phi_0(r) \begin{cases} = 0, & 0 \leq r < r_1, \\ = \frac{M_0}{4\pi r_1\, dr_1}, & r_1 < r < r_1 + dr_1, \\ = 0, & r_1 + dr_1 < r \leq R. \end{cases}$$

---

* Zum Beispiel: Riemann-Weber, Differentialgleichungen der Physik, 7. Aufl., II. Bd., S. 186 (Lösung für konstantes D).

** Man setze hier $rc = T(t) \cdot Q(r)$. Durch Einsetzen in (1) folgt $\frac{dT}{dt} \cdot Q(r) = D(t) \cdot T(t) \cdot \frac{d^2Q}{dr^2}$, oder $\frac{1}{D(t)} \cdot \frac{d \ln T}{dt} = -\lambda^2 = \frac{1}{Q(r)} \cdot \frac{d^2Q}{dr^2}$. Daraus folgt $T = C \cdot e^{-\lambda^2 \int_0^t D(t)\,dt}$; $Q = \begin{cases} A' \sin \lambda r \\ B' \cos \lambda r \end{cases}$ und daraus Gleichung (2).

*** Es ist übrigens für das Endergebnis gleichgültig, in welcher Weise man die Lichtquanten anfänglich in der Nähe des Mittelpunktes verteilt annimmt, solange

Daraus folgt:

$$A_n = \frac{2}{R}\int_0^R \Phi_0(r)\sin\frac{n\pi r}{R}\,dr = \frac{M_0}{2\pi r_1 . R}\cdot\sin\frac{n\pi r_1}{R}. \qquad (4)$$

Die Anzahl der Lichtquanten, die zwischen t und $t+dt$ die Kugel vom Radius R passieren, ist gegeben durch:

$$M(t)\,dt = -D(t).4\pi R^2\cdot\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=R}$$

$$= -D(t).4\pi^2.\sum_{n=1}^{\infty} A_n . n.\cos n\pi . e^{-\frac{n^2\pi^2}{R^2}\int_0^t D(t)\,dt}\,dt. \qquad (5)$$

Daß die Gesamtzahl der herauskommenden Quanten, also $\int_0^\infty M(t)\,dt = M_0$ ist, wie es sein muß, unabhängig von der Art der Funktion $D(t)$, und für beliebige Werte von r_1, folgt durch Einsetzen von (5), wenn man bedenkt, daß als Fourierreihe

$$-\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\cdot\cos n\pi.\sin\frac{n\pi r_1}{R} = \frac{\pi r_1}{2R}$$

ist, und daß ferner

$$\int_0^\infty e^{-\frac{n^2\pi^2}{R^2}\int_0^t D(t)\,dt}.D(t)\,dt = \int_0^\infty e^{-\frac{n^2\pi^2}{R^2}\cdot x}\,dx = \frac{R^2}{n^2\pi^2}$$

ist.

Die Wahrscheinlichkeit für ein Lichtquant, zwischen t und $t+dt$ die Grenze zu passieren, ist also:

$$N(t)\,dt = -D(t).4\pi^2.\sum a_n . n.\cos n\pi . e^{-\frac{n^2\pi^2}{R^2}\int_0^t D(t)\,dt}\,dt, \qquad (6)$$

wobei

$$a_n = \frac{1}{2\pi r_1 R}\cdot\sin\frac{n\pi r_1}{R}$$

ist.

Da nur sehr kleine Werte von $\frac{r_1}{R}$ in Frage kommen und bei der Reihenberechnung die Glieder höchstens bis $n = 15$ gebraucht werden, kann man für die rechnerische Auswertung $a_n = \frac{n}{2R^2}$ setzen.

---

sie dort nicht in merklichem Maße vernichtet werden können. Nimmt man sie z. B. innerhalb einer kleinen Kugel mit gleichmäßiger Dichte verteilt an, so bekommen die A_n eine kompliziertere Form; ihr für das weitere allein benutzter Näherungswert bleibt jedoch derselbe.

Ist D unabhängig von der Zeit, so ergibt sich:

$$\bar{t} = \int_0^\infty t \cdot N(t)\, dt = -\sum_{n=1}^{\infty} 4\pi^2 a_n \cdot n \cdot \cos n\pi \cdot \int_0^\infty D \cdot t \cdot e^{-\frac{n^2\pi^2}{R^2} \cdot D \cdot t} \cdot dt$$

$$= -\frac{2R^3}{r_1 \cdot D \cdot \pi^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n^3} \cdot \sin \frac{n\pi r_1}{R} \qquad (7)$$

Da die Fourierreihe von $\frac{x^3 - \pi^2 x}{12} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \cos n\pi \cdot \sin nx$ ist, folgt

$\bar{t} = \frac{1}{6}\frac{R^2}{D}\left(1 - \frac{r_1^2}{R^2}\right)$ oder $\bar{Z} = \frac{1}{2}\frac{R^2}{l^2}\left(1 - \frac{r_1^2}{R^2}\right)$, da $D = \frac{vl}{3}$ und $\bar{t} = \frac{l\bar{Z}}{v}$ ist.

Betrachtet man die drei Fälle, daß in der Nähe einer Ebene, einer Zylinderachse oder eines Kugelmittelpunktes Teilchen einen Diffusionsprozeß mit der mittleren freien Weglänge l beginnen, ohne daß sie dort wieder verschwinden können, so ergibt sich die mittlere Zahl von Zusammenstößen, die sie erleiden, ehe sie zum ersten Male eine von zwei im Abstand R parallelen Ebenen, den Zylindermantel vom Radius R oder die Kugel vom Radius R passieren, zu:

$$\text{Ebenen: } \bar{Z} = \frac{3}{2}\frac{R^2}{l^2}$$

(folgt aus den Formeln für die Brownsche Bewegung von R. Fürth*),

$$\text{Zylinder: } \bar{Z} = \frac{3}{4}\frac{R^2}{l^2}$$

(folgt aus den Formeln für Elektronendiffusion von W. Harries und G. Hertz**),

$$\text{Kugel: } \bar{Z} = \frac{1}{2}\frac{R^2}{l^2}.$$

In der kinetischen Gastheorie erhält man für die Diffusion weniger Moleküle eines Gases durch ein anderes Gas als Diffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{vl}{3}^{***}, \qquad (8)$$

wenn v die als gleich angenommene Geschwindigkeit der diffundierenden Moleküle und l ihre mittlere freie Weglänge bedeutet. Für unseren Fall können wir diese Gleichung übernehmen, wenn v die Lichtgeschwindigkeit und $l(t)$ die mittlere freie Weglänge der Lichtquanten einer gewissen Anfangsfrequenz zur Zeit t bedeutet****.

---

* R. Fürth, Ann. d. Phys. **53**, 183, 1917.

** W. Harries und G. Hertz, ZS. f. Phys. **46**, 185, 1928.

*** Zum Beispiel: Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, I. Bd., 3. Aufl., S. 90.

**** Es sei darauf hingewiesen, daß $l(t)$ und damit $D(t)$ im Gegensatz zu dem einfachen Falle eines konstanten D in doppelter Weise einen Mittelwert darstellt, indem erstens, wie dort, für Quanten einer ganz bestimmten Wellenlänge die freie Weglänge ein Mittelwert ist, außerdem aber auch die Quanten einer bestimmten

Da die Form der Absorptionslinie nur durch die Strahlungsdämpfung bedingt sein soll, ist die mittlere freie Weglänge eines Lichtquants von der Frequenz ν $l_\nu = l_{\nu_0}\left[1 + \left(\frac{\nu_0 - \nu}{\Delta\nu}\right)^2\right]$, wo ν_0 die Frequenz der Linienmitte und $\Delta\nu$ die Halbwertbreite durch Strahlungsdämpfung ist. Hat ein Quant der Anfangsfrequenz ν_A Z Zusammenstöße erlitten, wobei die mittlere Frequenzänderung bei jedem Streuakt $\delta\nu$ sein möge, so ist $\nu_A - \nu = Z.\delta\nu$. Schreibt man den Unterschied zwischen der Anfangsfrequenz und ν_0 in der Form $\nu_0 - \nu_A = Z_A\,\delta\nu$, wo Z_A positiv oder negativ sein kann, so wird:

$$l_\nu = l_{\nu_0}\left[1 + (Z + Z_A)^2 \cdot \left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}\right)^2\right]. \tag{9}$$

Die Zeit, die ein solches Lichtquant im Mittel gebraucht, um Z Zusammenstöße zu erleiden, ergibt sich zu:

$$t = \frac{\Sigma l}{v} = \frac{l_0}{v} \cdot \left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}\right)^2 \cdot \left[\frac{(Z + Z_A)^3}{3} - \frac{Z_A^3}{3}\right], \tag{10}$$

da wenigstens Z oder Z_A eine große Zahl ist, so daß $\sum_1^n n^2$ durch $\frac{n^3}{3}$ ersetzt werden kann. Die freien Weglängen sind dabei als so groß vorausgesetzt, daß die Dauer der Streuprozesse selbst vernachlässigt werden kann gegenüber den Wegzeiten zwischen zwei Streuprozessen.

Aus Gleichung (8) und (9) folgt nun:

$$D(t) = \frac{v}{3} l_0 \cdot \left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}\right)^2 \cdot (Z + Z_A)^2. \tag{11}$$

Weiterhin wird für konstantes Z_A nach Gleichung (10) und (11):

$$\int_0^t D(t)\,dt = \int_0^Z \frac{l_0^2}{3} \cdot \left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}\right)^4 \cdot (Z + Z_A)^4\,dZ = \frac{l_0^2}{15} \cdot \left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}\right)^4 \cdot [(Z + Z_A)^5 - Z_A^5]. \tag{12}$$

Die Wahrscheinlichkeit für ein Lichtquant der Anfangsfrequenz ν_A, charakterisiert durch Z_A, die Gashülle zu verlassen, nachdem es eine

---

Anfangsfrequenz nach einer bestimmten Zeit nicht mehr dieselbe Frequenz besitzen, da die Zahl der erlittenen Zusammenstöße Schwankungen unterliegt. Doch sind diese Schwankungen von der Größenordnung $\sqrt{Z}$ und da Z (vgl. I) von der Größenordnung 10^7 ist, sind sie kleiner als $1\,^0/_{00}$, während die gesuchte Schwankung der Zahl der bis zum Austritt aus der Gashülle erlittenen Zusammenstöße viel größer ist. Es ist also die Vernachlässigung, die im Gebrauch derartiger Mittelwerte liegt, hier gestattet.

zwischen Z und $Z + dZ$ liegende Anzahl von Zusammenstößen erlitten hat, wird also, wie sich durch Einsetzen von (11) und (12) in (6) ergibt:

$$N(Z, Z_A)\,dZ = -\frac{l_0^2}{3}\left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}\right)^4 \cdot (Z + Z_A)^4 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot 4\pi^2 n \cos n\pi \cdot e^{-\frac{n^2\pi^2}{R^2}\cdot\frac{l_0^2}{15}\left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}\right)^4\left[(Z+Z_A)^5 - Z_A^5\right]} \cdot dZ. \quad (13)$$

Führt man eine Größe Z_0 so ein, daß $\frac{1}{15} l_0^2 \cdot \frac{\pi^2}{R^2} \cdot \left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}\right)^4 \cdot Z_0^5 = 1$ wird, und ersetzt man ferner die a_n durch ihre Näherungswerte, so erhält man:

$$N(Z, Z_A) = -\frac{1}{Z_0} \cdot 10\left(\frac{Z + Z_A}{Z_0}\right)^4 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \cdot \cos n\pi \cdot e^{-n^2\left[\left(\frac{Z+Z_A}{Z_0}\right)^5 - \left(\frac{Z_A}{Z_0}\right)^5\right]} \quad (14)$$

Ein Frequenzbereich dZ_A des kontinuierlichen Spektrums von der Intensität $J_0 = 1$ hat also schließlich die Intensitätsverteilung $N(Z, Z_A) \cdot dZ_A$*. Da $Z + Z_A$ die Frequenz des austretenden Lichtes charakterisiert, muß man die Beiträge addieren, die alle Anfangsbereiche dZ_A zur Intensität an einer bestimmten Stelle $Z + Z_A$ liefern, um die Intensitätsverteilung des Lichtes zu erhalten, das die Gashülle verläßt. Diese wird also:

$$J\left(\frac{Z + Z_A}{Z_0}\right) = +10 \cdot \left(\frac{Z + Z_A}{Z_0}\right)^4 \cdot \int_{-\infty}^{\frac{Z+Z_A}{Z_0}} -\sum_{n=1}^{\infty} n^2 \cos n\pi\, e^{-n^2\left[\left(\frac{Z+Z_A}{Z_0}\right)^5 - \left(\frac{Z_A}{Z_0}\right)^5\right]} \cdot d\left(\frac{Z_A}{Z_0}\right), \quad (15)$$

oder, wenn man $\frac{Z}{Z_0} = \xi$ und $\frac{Z}{Z_A} = \xi_A$ setzt, und die Integrationsvariable mit x bezeichnet:

$$J(\xi + \xi_A) = +10(\xi + \xi_A)^4 \int_{-\infty}^{\xi + \xi_A} -\sum_{n=1}^{\infty} n^2 \cdot \cos n\pi \cdot e^{-n^2[(\xi + \xi_A)^5 - x^5]} dx. \quad (15a)$$

---

* Für den Bereich um ν_0 ($Z_A = 0$) findet man als mittlere Verschiebung: $\bar{Z} = \int_0^{\infty} Z N(Z)\,dZ$, also $\bar{\xi} = -10 \sum n^2 \cos n\pi \int_0^{\infty} \xi^5 \cdot e^{-n^2\xi^5} d\xi = -2 \sum \frac{\cos n\pi}{n^{2/5}} \cdot \Pi\,(1/5)$ (vgl. Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 28 u. 31), und ausgerechnet: $\bar{\xi} = 1{,}054$. Setzt man in die Formel für konstantes D auf S. 5 Mittelwerte ein, so hat man: $\bar{Z} = \frac{1}{2}\frac{R^2}{l^2}$. Mit $\bar{l} = \frac{l_0}{v} \cdot \bar{Z}^2 \cdot \left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}\right)^2$ wird $\bar{\xi} = 1{,}25$, so daß die in I, S. 375 gegebene Abschätzung berechtigt war.

Die Einführung der Größen Z_0, ξ, ξ_A bietet den Vorteil, daß die individuellen Konstanten der Gashülle und der Spektrallinie (l_0, R, $\delta\nu$, $\Delta\nu$) nur noch in Z_0 enthalten sind, so daß sich in allen Fällen die gleiche Form der verschobenen Linie, nämlich $J(\xi + \xi_A)$ ergibt. Im speziellen Fall ändert sich nur die zu $\xi + \xi_A$ gehörige Frequenzskale. Das Maximum der verschobenen Linie liegt übrigens nahe an der Stelle $\xi + \xi_A = 1$.

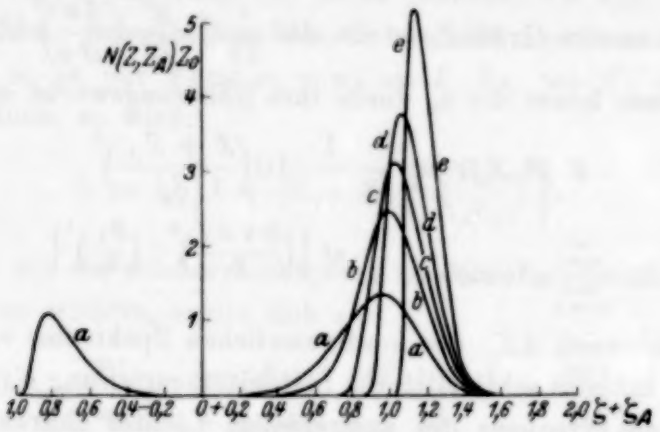


Fig. 1. Veränderung einzelner Anfangsfrequenzbereiche in der Nähe einer Resonanzlinie durch vielfach wiederholte Streuung:
Kurve a: $\zeta_A = -1{,}0$ Kurve d: $\zeta_A = +0{,}8$
„ b: $\zeta_A = -0{,}8$ „ e: $\zeta_A = +1{,}0$
„ c: $\zeta_A = 0$

Fig. 1 gibt für einige Werte von $\xi_A = \frac{Z_A}{Z_0}$ die nach Gleichung (14) berechneten Intensitätsverteilungen $N(Z, Z_A) \cdot Z_0$ als Funktionen von $\xi + \xi_A = \frac{Z + Z_A}{Z_0}$.*

Um $J(\xi + \xi_A)$ zu berechnen, wurde zunächst $S(\eta) = -\sum_{n=1}^{\infty} n^2 \cos n\pi e^{-n^2 \cdot \eta}$ für zahlreiche Werte von η bestimmt. Das Ergebnis enthält Tabelle 1. Die Reihenwerte fallen für kleine η außerordentlich rasch auf 0 ab, obwohl die ersten Reihenglieder wegen des Faktors n^2 erhebliche Beträge erreichen. Der Wert für $\eta = 0{,}1$ ist schon von der Größenordnung der mit 10stelligen Tafeln erreichbaren Rechengenauigkeit. Für große η fällt $S(\eta)$ wie $e^{-\eta}$ ab. Das Maximum liegt etwa bei $\eta = 0{,}92$. Dann wurden für eine Anzahl fester Werte $\xi + \xi_A$ die Summen $S(x) = -\sum_{n=1}^{\infty} n^2 \cos n\pi e^{-n^2 [(\xi + \xi_A)^5 - x^5]}$ als Funktionen von x aufgetragen,

* Für die zahlenmäßigen Rechnungen wurden die e-Funktionen teils den gekürzten, teils den vollständigen 10stelligen Tafeln von K. Hayashi entnommen (W. de Gruyter & Co.).

Tabelle 1.

η	$S(\eta)$	η	$S(\eta)$	η	$S(\eta)$	η	$S(\eta)$
0,100 00	etwa $2 \cdot 10^{-8}$	0,5905	0,2201	1,3075	0,2491	3,7129	0,024 41
0,168 07	0,000 146	0,6217	0,2407	1,4000	0,2318	4,0000	0,018 32
0,206 06	0,001 370	0,7000	0,2697	1,5000	0,2132	4,5000	0,011 11
0,250 00	0,006 872	0,8000	0,2930	1,6105	0,1934	5,0000	0,006 74
0,296 43	0,020 85	0,8500	0,2982	1,7000	0,1782	5,3782	0,004 62
0,327 68	0,035 66	0,9000	0,3000	1,8000	0,1623	6,0000	0,002 48
0,358 93	0,054 33	1,0000	0,2957	2,0000	0,1340	6,5000	0,001 50
0,400 00	0,083 18	1,0407	0,2917	2,2000	0,1102	7,0000	0,000 91
0,450 00	0,121 6	1,1041	0,2836	2,4883	0,0829	7,5938	0,000 50
0,500 00	0,159 9	1,2450	0,2606	2,9000	0,0550	9,8304	$5{,}38 \cdot 10^{-5}$
0,559 24	0,201 1	1,2763	0,2549	3,3000	0,0369	14,198	$6{,}8 \cdot 10^{-7}$

indem für jedes $\eta = (\xi + \xi_A)^5 - x^5$, für das $S(\eta)$ berechnet war, das zugehörige x bestimmt wurde. Die Integralwerte wurden mit einem Polarplanimeter ermittelt. Da in der Nähe von $x = 0$ sich η wenig mit x ändert, mußten manchmal noch interpolierte Werte von $S(\eta)$ benutzt werden. In Tabelle 2 sind in der zweiten Spalte die Integrale von $-\infty$ bis $\xi + \xi_A$ gegeben und in der vierten Spalte die daraus durch Multiplikation mit $10(\xi + \xi_A)^4$ gewonnenen Werte von $J(\xi + \xi_A)$. Die Kurve A in Fig. 2 stellt $J(\xi + \xi_A)$ dar, während die Horizontale mit der Ordinate 1 der ursprünglich vorhandenen Intensität des kontinuierlichen Spektrums entspricht.

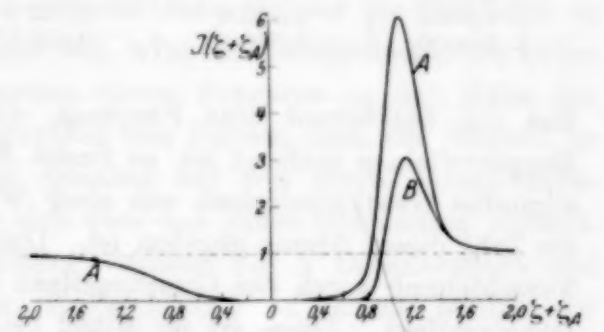


Fig. 2. Veränderung eines Kontinuums in der Nähe einer Resonanzlinie durch vielfach wiederholte Streuung.

Es ergibt sich also unter den oben angeführten physikalischen Voraussetzungen tatsächlich am langwelligen Rande der etwas unsymmetrischen Absorptionslinie eine ziemlich scharfe Emissionslinie, die im Maximum etwa die 6fache Intensität des kontinuierlichen Spektrums hat*.

Es soll nun noch gezeigt werden, wie sich die Intensitätsverteilung des austretenden Lichtes ändern wird, wenn die eine oder die andere der oben angegebenen vereinfachenden Voraussetzungen nicht erfüllt ist. Der Einfluß des Dopplereffektes kann folgendermaßen abgeschätzt werden**.

---

* In der Umgebung der Linienmitte ist die Intensität im wesentlichen proportional zu $(\xi + \xi_A)^4$, da die Integralwerte sich dort nur wenig ändern.

** Vgl. I, § 7.

Tabelle 2.

$\zeta+\zeta_A$	$\int_{-\infty}^{\zeta+\zeta_A}\dots$	$\int_{+0,1}^{\zeta+\zeta_A}\dots$	$J(\zeta+\zeta_A)$	$J'(\zeta+\zeta_A)$
— 2,0000	0,006 02	—	0,963	—
— 1,3195	0,025 5	—	0,772	—
— 1,0000	0,050 7	—	0,507	—
— 0,8326	0,065 4	—	0,314	—
— 0,6000	etwa 0,078	—	etwa 0,101	—
— 0,4000	„ 0,084	—	„ 0,0215	—
+ 0,3000	„ 0,089	0	„ 0,0072	0
+ 0,4000	„ 0,090	0	„ 0,0230	0
+ 0,6310	0,094 5	0	0,150	0
+ 0,7579	0,121 8	0,002 38	0,402	0,00785
+ 0,8326	0,231	0,037 6	1,109	0,181
+ 0,9312	0,490	0,167 9	3,68	1,262
+ 1,0000	0,544	0,227 8	5,44	2,28
+ 1,0845	0,434	0,215 6	6,01	2,98
+ 1,2011	0,215	0,131 8	4,48	2,74
+ 1,3195	0,083 0	0,065 2	2,52	1,976
+ 1,4758	0,028 9	0,027 9	1,371	1,325
+ 1,6952	0,013 4	0,013 4	1,107	1,107
+ 2,0000	0,006 51	0,006 51	1,042	1,042

Hat ein Lichtquant eine Frequenz, die weit vom Einflußbereich des Dopplereffektes entfernt ist, so findet die Streuung an Atomen einer bestimmten Geschwindigkeit mit einer Wahrscheinlichkeit statt, die durch die Zahl dieser Atome gegeben ist. Dabei bekommt das Quant außer der Verschiebung durch den Comptoneffekt noch eine Verschiebung durch den Dopplereffekt. Diese ist im Mittel bei einem Streuprozeß etwa von der Größe der Halbwertbreite des Dopplereffektes, Δ_D. Da die Verschiebung ebensogut nach größeren wie nach kleineren Wellenlängen erfolgen kann, hebt sie sich im Mittel über viele Streuprozesse auf, während die Comptoneffekte sich addieren. Es bleibt aber eine Schwankung dieser Verschiebung um den Mittelwert Null übrig von der Größenordnung $\Delta_D \cdot \sqrt{Z}$. Läßt man zunächst einmal die Vorgänge in der Linienmitte, wo der Einfluß des Dopplereffektes eventuell überwiegt, außer acht, so ergibt sich, daß die berechnete Intensitätsverteilung erst dann merklich durch den Dopplereffekt geändert wird, wenn die Schwankungen von der Größe $\Delta_D \cdot \sqrt{Z}$ merklich werden gegenüber der Gesamtverschiebung $\delta\nu \cdot Z$*.

Alle diejenigen Lichtquanten jedoch, die, von der violetten Seite der Linienmitte herkommend, zur Emissionslinie beitragen, müssen einmal in den Bereich gelangen, wo der Dopplereffekt von beherrschendem Einfluß sein kann. Unter welchen Bedingungen ein derartiger Bereich wirklich

* Vgl. auch ****, S. 771.

vorhanden ist, so daß die Lichtquanten aus diesem Bereich nach einer erträglichen Zahl von Streuprozessen nicht wieder herauskommen und weiter nach Rot verschoben werden können, läßt sich sehr schwer quantitativ angeben; maßgebend ist das Verhältnis der drei Größen Δ_D, $\Delta\nu$ und $\delta\nu$ zueinander. Man kann abschätzen, daß den Lichtquanten der Durchgang durch die Linienmitte dann versperrt sein wird, wenn die Halbwertbreite durch Dopplereffekt Δ_D größer wird als die Halbwertbreite durch Strahlungsdämpfung $\Delta\nu$. Ist der Dopplereffekt so groß, daß die Quanten in der Linienmitte festgehalten werden, so dürfen die ursprünglich der roten Seite der Linienmitte angehörenden Quanten nicht in die Linienmitte hereingeraten können, d. h. es muß $\Delta_D \cdot \sqrt{Z} < Z\,\delta\nu$ sein, damit überhaupt noch in merklicher Menge Quanten nach Rot abwandern können. Es läuft also der Einfluß eines merklichen Dopplereffektes darauf hinaus, daß ein Teil der Energie, die im Idealfall in der Emissionslinie zur Geltung kommt, für diesen Zweck verloren geht.

Ein weiterer Energieverlust entsteht dadurch, daß die Gasdichte in der Nähe des Zentralsternes größer sein wird und infolgedessen die freien Weglängen wenigstens der Quanten, deren Frequenz in der Nähe der Linienmitte liegt, klein sind gegenüber den Dimensionen des Sternes, so daß ein erheblicher Teil dieser Quanten auf den Stern zurückdiffundieren wird, wobei ihre Energie sich über das ganze Kontinuum verteilt.

Um den Einfluß solcher Energieverluste durch Dopplereffekt und Rückdiffusion auf die Form der Emissionslinie zu zeigen, wurden die Integrale über $S(x)$, die ja die Summation der Beiträge der einzelnen Anfangsfrequenzbereiche zu einem bestimmten Frequenzbereich des austretenden Lichtes darstellen, nur zwischen den Grenzen $+\ 0{,}1$ und $\xi + \xi_A$ genommen, so daß also die gesamte Energie auf der violetten Seite und auf der roten Seite die Energie zwischen Linienmitte und der Frequenz, die etwa $^1/_{10}$ der maximalen Verschiebung entspricht, als verloren betrachtet wird. Die Integrale zwischen diesen Grenzen sind in Tabelle 2 in der dritten Spalte enthalten und die zugehörigen Intensitäten J' in der fünften Spalte. Die Kurve B in Fig. 2 gibt die Intensitätsverteilung für diesen Fall. Es bleibt trotz der Energieverluste eine Emissionslinie übrig, die im Maximum etwa die dreifache Intensität des Kontinuums hat.

In Wirklichkeit wird es so sein, daß sicherlich die Energie der Linienmitte hauptsächlich durch Rückdiffusion oder, weil sie durch den Dopplereffekt lange in der Linienmitte festgehalten wird, schließlich durch Stöße zweiter Art verloren geht, daß aber die Quanten von größerer freier Weglänge auf der violetten Seite zunächst nach außen diffundieren

werden und dort, wo der Dopplereffekt schon klein genug ist, über die Linienmitte hinwegkommen und mit zur Emissionslinie beitragen können, wodurch eine Intensitätsverteilung entstehen wird, die zwischen den Kurven A und B in Fig. 2 liegt*.

Wenn nicht Resonanzlinien, sondern z. B. die Balmerlinien des Wasserstoffs den betrachteten Effekt zeigen, wie es in den Aufnahmen von Curtiss** der Fall ist, ist eine quantitative Behandlung des Problems ungleich schwieriger, da im Falle von H_α z. B. neben der Streuung von H_α auch die der beiden ersten Linien der Lymanserie, H_A und H_B, betrachtet werden muß, und die Prozesse, die diese drei Linien durchmachen, miteinander gekoppelt sind. Man kann nur vermuten, daß auch in diesem Falle sich ähnliche Intensitätsverteilungen ergeben, wie im behandelten Falle der Resonanzlinien.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, 18. März 1929.

---

* Daß die in Wahrheit vorhandene Abnahme der Dichte nach außen hin keinen großen Einfluß auf das Ergebnis haben wird, wurde schon in I, S. 374, unter * bemerkt; eine quantitative Berücksichtigung dieses Einflusses ist an den Schwierigkeiten der Rechnung gescheitert.

** R. H. Curtiss, Publ. Observ. Univ. Michigan **3**, 22, 1923.

Über die Intensität der NO-γ-Banden.

Von **B. Pogány** und **R. Schmid***.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1929.)

Es wurden die NO-γ-Banden in der Emission des Stickstoffnachleuchtens, des Vakuumbogens und des Kupferbogens photographiert, die Aufnahmen ausphotometriert und auf Grund der Hill- und van Vleckschen Intensitätsformeln die sogenannten effektiven Emissionstemperaturen berechnet.

Anläßlich anderer Untersuchungen** über die γ-Banden machten wir zahlreiche Aufnahmen mit dem Hilgerschen E1-Quarzspektrographen, wobei die γ-Banden aus verschiedenen Lichtquellen herstammten.

So haben wir die Banden in einer mit Luft gefüllten Quarzröhre photographiert, die von einer Hochspannungsgleichstrommaschine mit etwa 2000 Volt und 100 mA gespeist wurde. Die Röhre lag dauernd an der Pumpe und der Druck betrug etwa 30 bis 40 mm Hg.

Sodann wurden die Banden im Cu-Bogen aufgenommen, der zwischen chemisch reinen Cu-Stäben von 5 mm Durchmesser bei 220 Volt und 3,5 Å Gleichstrom brannte. Die Länge des Bogens war 6 mm.

Endlich wurden die fraglichen Banden auch im Stickstoffnachleuchten erhalten. Die Entladungsröhre, in deren Verlängerung das Nachleuchten auftrat, wurde aus dem Sekundärkreis eines Siemensschen Heliodor-Röntgentransformators mit etwa 50 kW gespeist. Der Kreis enthielt noch eine Kapazität von etwa 1000 cm und eine Funkenstrecke. Die Entladungsröhre war unter Zwischenschaltung eines Drosselventils und einer Kapillare mit der Stickstoffbombe verbunden. In der letztgenannten Emission traten neben den γ-Banden naturgemäß auch die β-Banden auf.

Die Aufnahmen zeigten bei bloßer Betrachtung charakteristische Unterschiede in der Schwärzungsverteilung. Wir haben sie mit dem Zeissschen Registriermikrophotometer ausphotometriert. Da Intensitätsmarken auf den Platten leider nicht vorgesehen waren, so konnten die Schwärzungen nicht in Intensitäten umgewertet werden, aber man erhält auf Grund der Photometerkurven doch einen Überblick über den qualitativen Verlauf der Intensitäten in den acht Zweigen. Und da dem Schwärzungsmaximum auf alle Fälle das Intensitätsmaximum in einem Zweige entspricht, so kann man aus der Lage desselben auf Grund der

---

* Vorgelegt in der Sitzung der III. Kl. d. Ung. Akad. d. Wiss. am 18. Febr. 1929.

** B. Pogány und R. Schmid, ZS. f. Phys. **49**, 162, 1928 und R. Schmid, ebenda **49**, 428, 1928.

neuerdings von E. L. Hill und J. H. van Vleck entwickelten Intensitätsformeln die sogenannte effektive Temperatur der Emission in den oben erwähnten verschiedenen Lichtquellen bestimmen.

R. Mulliken* hat in einer Reihe von Aufsätzen die Systematik der Zweifachterme der Molekülspektren entwickelt. Der Endzustand des Überganges, der den γ-Banden zugeordnet wird, ist ein ^2P-Zustand, der in die Kategorie des Hundschen Falles a gehört: ^2P_a, und zwar handelt es sich um normale Dublettniveaus: $^2P_{na}$. Der Anfangszustand ist ein ^2S-Zustand, der immer einen Hundschen Fall b darstellt.

Neuerdings haben nun E. L. Hill und J. H. van Vleck** einfache Formeln für die Übergangswahrscheinlichkeiten entwickelt für Übergänge aus einem Zustand des Falles a in einen solchen des Falles b und vice versa. Diese sind auch auf die γ-Banden anwendbar. Die Formeln sind in Punkt 4 der erwähnten Arbeit hingeschrieben für den Übergang $^2P_{na} \longrightarrow {}^2S$ als Funktionen des resultierenden Impulsmoments j des Anfangszustandes. Von den möglichen zwölf Zweigen fallen acht zu je zwei zusammen, so daß man insgesamt acht Zweige hat. Die Ausdrücke für die Übergangswahrscheinlichkeiten sind dann noch mit $e^{-\frac{W_0}{kT}}$ zu multiplizieren, wobei W_0 die Energie im Anfangszustand bedeutet. Benutzt man die oben erwähnten Formeln für den Übergang $^2S - {}^2P_{na}$ der γ-Banden, so hat man die Übergangswahrscheinlichkeiten als Funktionen des j des Endzustandes. Drückt man auch W_0 als Funktion des j des Endzustandes aus, so erhält man nach Weglassen eines gemeinsamen Faktors der Reihe nach die der Intensität proportionalen Größen

$$P_{11}(j) \cdots \frac{4j^2-1}{32j} e^{-\frac{F_1(j-1)h}{kT}} = \frac{4j^2-1}{32j} e^{-\left(j-\frac{1}{2}\right)\left(j-\frac{3}{2}\right)\frac{h^2}{8\pi^2 J k T}},$$

$$Q_{11}(j) + {}^{Q}P_{21}(j) \cdots \frac{(2j+1)^3}{32j(j+1)} e^{-\frac{F_1(j)h}{kT}} + \frac{4j^2-1}{32j} e^{-\frac{F_2(j-1)h}{kT}}$$
$$= \frac{(2j+1)(6j+5)}{32(j+1)} e^{-\left(j+\frac{1}{2}\right)\left(j-\frac{1}{2}\right)\frac{h^2}{8\pi^2 J k T}},$$

$$R_{11}(j) + {}^{R}Q_{21}(j) \cdots \frac{(2j+1)(2j+3)}{32(j+1)} e^{-\frac{F_1(j+1)h}{kT}} + \frac{(2j+1)^3}{32j(j+1)} e^{-\frac{F_2(j)h}{kT}}$$
$$= \frac{(2j+1)(6j+1)}{32j} e^{-\left(j+\frac{3}{2}\right)\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{h^2}{8\pi^2 J k T}},$$

---

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 388, 1928.

** E. L. Hill und J. H. van Vleck, ebenda **32**, 250, 1928.

$$^{RR}R_{21}(j)\cdots\frac{(2j+1)(2j+3)}{32(j+1)}e^{-\frac{F_2(j+1)h}{kT}}$$
$$=\frac{(2j+1)(2j+3)}{32(j+1)}e^{-\left(j+\frac{5}{2}\right)\left(j+\frac{3}{2}\right)\frac{h^2}{8\pi^2JkT}},$$

$$^{PP}P_{12}(j)\cdots\frac{(2j+1)(2j+3)}{32j}e^{-\frac{F_1(j-1)h}{kT}}$$
$$=\frac{(2j+1)(2j+3)}{32j}e^{-\left(j-\frac{1}{2}\right)\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{h^2}{8\pi^2JkT}}$$

$$P_{22}(j)+{}^{P}Q_{12}(j)\cdots\frac{(2j+1)(2j+3)}{32j}e^{-\frac{F_2(j-1)h}{kT}}$$
$$+\frac{(4j^2-1)(2j+3)}{32j(j+1)}e^{-\frac{F_1(j)h}{kT}}$$
$$=\frac{3(2j+1)(2j+3)}{32(j+1)}e^{-\left(j+\frac{1}{2}\right)\left(j-\frac{1}{2}\right)\frac{h^2}{8\pi^2JkT}},$$

$$Q_{22}(j)+{}^{Q}R_{12}(j)\cdots\frac{(4j^2-1)(2j+3)}{32j(j+1)}e^{-\frac{F_2(j)h}{kT}}+\frac{4j^2-1}{32(j+1)}e^{-\frac{F_1(j+1)h}{kT}}$$
$$=\frac{3(4j^2-1)}{32j}e^{-\left(j+\frac{3}{2}\right)\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{h^2}{8\pi^2JkT}},$$

$$R_{22}(j)\cdots\frac{4j^2-1}{32(j+1)}e^{-\frac{F_2(j+1)}{kT}}=\frac{4j^2-1}{32j}e^{-\left(j+\frac{5}{2}\right)\left(j+\frac{3}{2}\right)\frac{h^2}{8\pi^2JkT}}.$$

Die Zuordnung der hier benutzten, aus der Mullikenschen Systematik folgenden Bezeichnungen der Zweige zu den von Guillery eingeführten ist aus Tabelle XI bei Mulliken* zu ersehen.

Greift man nun aus den Photometerkurven diejenigen Linien heraus, die nicht zufällig mit anderen zusammenfallen und bildet für sie die Differenz $x_0 - x$ der Photometerausschläge**, wobei x_0 den Ausschlag für eine nur vom Plattenschleier bedeckte Stelle und x den Ausschlag für die schwärzeste Stelle einer Bandenlinie bedeutet, so bekommt man beim Auftragen dieser Differenzen als Funktionen von j ein qualitatives Bild der Intensitätsverteilung, aus welchem diejenigen j-Werte entnommen werden können, bei denen die maximale Intensität in einem Zweige auftritt. In den Fig. 1 und 2 sieht man Teile der Photometerkurven

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 413, 1928.

** Man kann unter Umständen auch $1/x$ verwenden, wie H. A. Barton, F. A. Jenkins und R. S. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 178, 1927.

des Bandes (0,2), die das Gebiet zwischen den Doppelköpfen umfassen und sich auf die Emission des Nachleuchtens und des Vakuumbogens

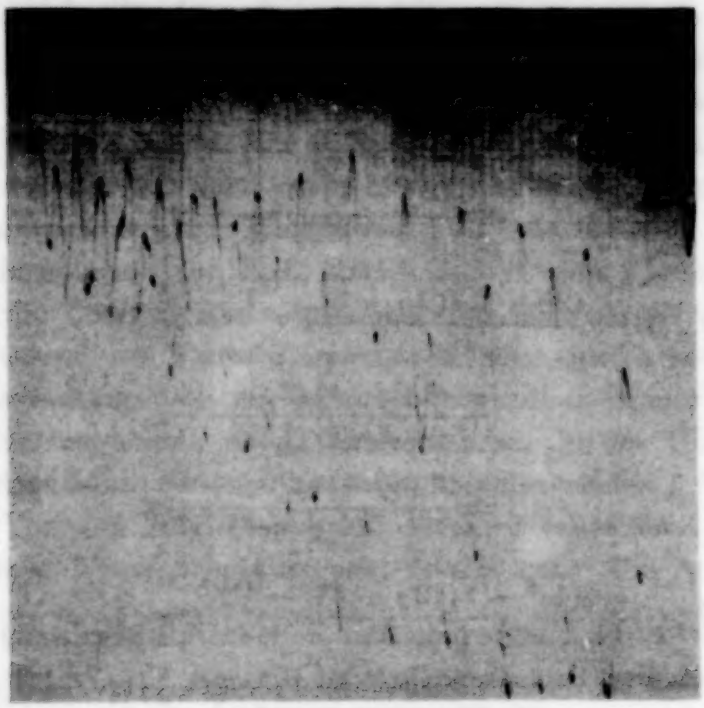


Fig. 1. Nachleuchten.

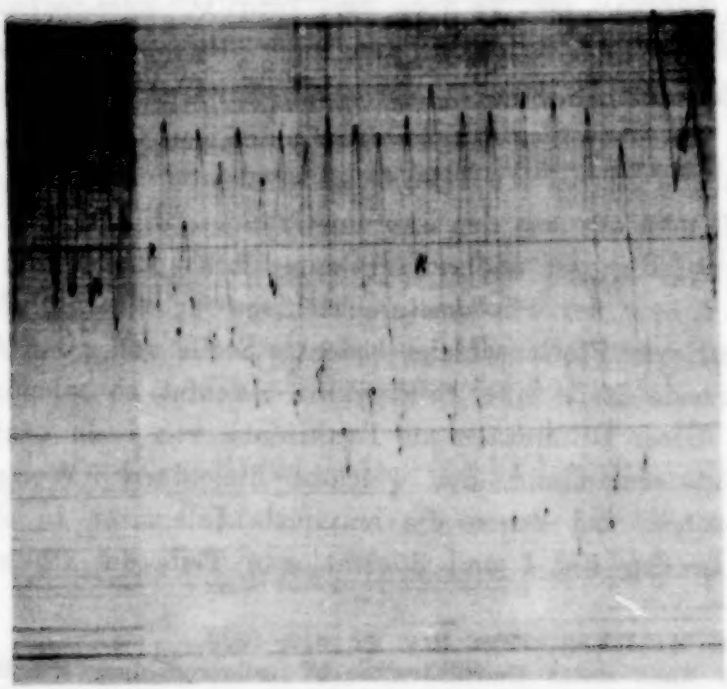


Fig. 2. Vakuumlichtbogen.

beziehen. In den Fig. 3 bis 5 sind die Differenzen $x_0 - x$ aufgetragen für die starken Zweige $Q_{11} + {}^{Q}P_{21}$, $R_{11} + {}^{R}Q_{21}$, $P_{22} + {}^{P}Q_{12}$, $Q_{22} + {}^{Q}R_{12}$ des Bandes (0,2), für die Emissionen des Nachleuchtens, des Vakuum-

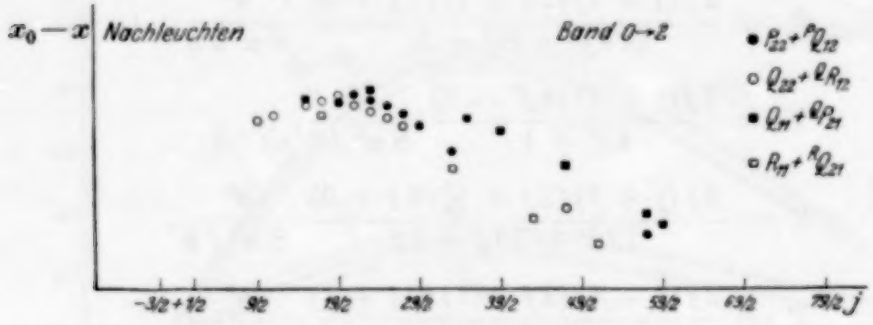


Fig. 3.

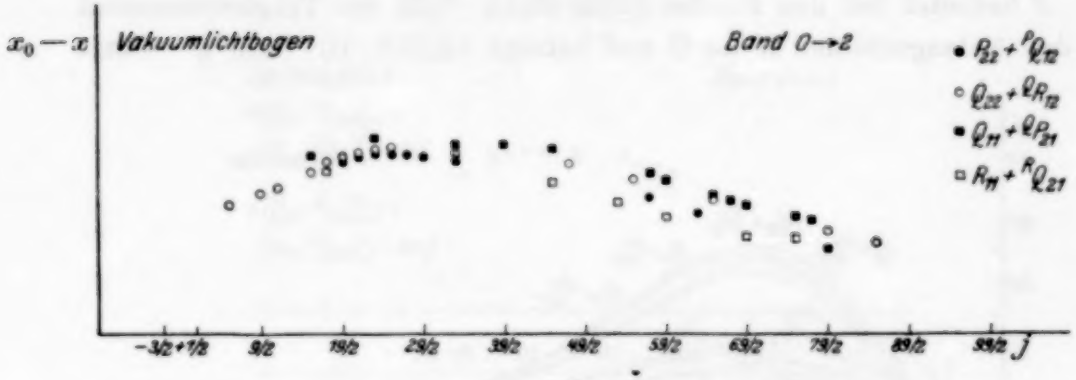


Fig. 4.

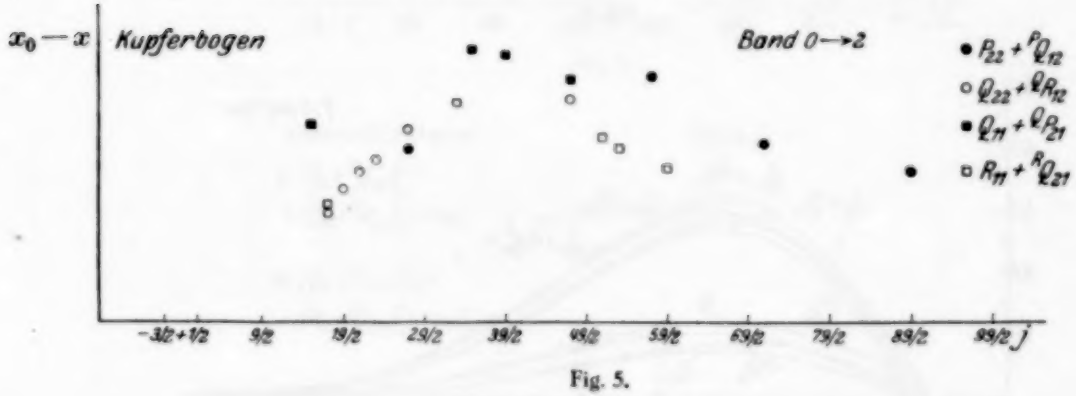


Fig. 5.

bogens und des Cu-Bogens. Ähnlich wurde mit den Aufnahmen der Banden (0,1) und (0,0) verfahren. In allen Zweigen zeigte sich das Maximum der Intensität bei der Emission des Nachleuchtens bei etwa $j_{max} = \frac{19}{2}$ bis $\frac{21}{2}$, im Vakuumbogen bei $j_{max} = \frac{23}{2}$ bzw. $\frac{27}{2}$ und im Cu-Bogen bei $j_{max} = \frac{37}{2}$ bzw. $\frac{39}{2}$.

Differenziert man nun die Formeln für die Intensitäten der Zweige $Q_{11} + {}^{Q}P_{21}$, $R_{11} + {}^{R}Q_{21}$, $P_{22} + {}^{P}Q_{12}$, $Q_{22} + {}^{Q}R_{12}$ nach j und setzt gleich Null, so erhält man für die effektive Temperatur der Reihe nach

$$T = \frac{2j(j+1)(2j+1)(2j+3)}{4j^2+8j+5} \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 Jk},$$

$$T = \frac{2j(j+1)(4j^2-1)}{4j^2+1} \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 Jk},$$

$$T = \frac{2j(j+1)(2j+1)(6j+5)}{12j^2+24j+11} \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 Jk},$$

$$T = \frac{2j(j+1)(2j+1)(6j+1)}{12j^2-1} \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 Jk}.$$

J bedeutet bei den Banden (0,0), (0,1), (0,2) das Trägheitsmoment für den Anfangszustand $n' = 0$ und beträgt $14{,}058 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{cm^2\,g}$. Setzt

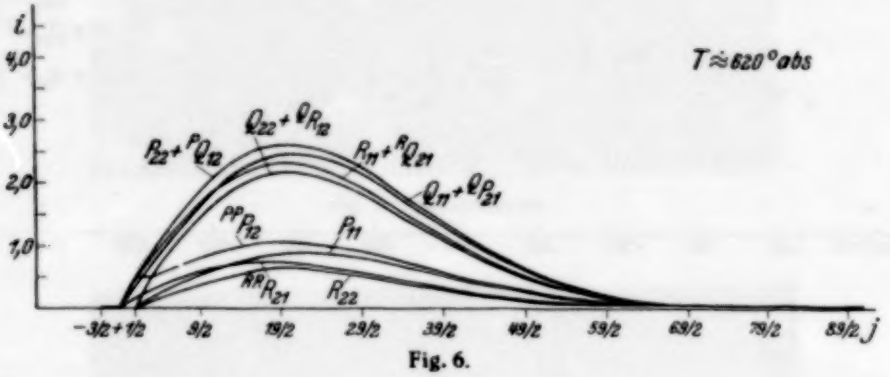


Fig. 6.

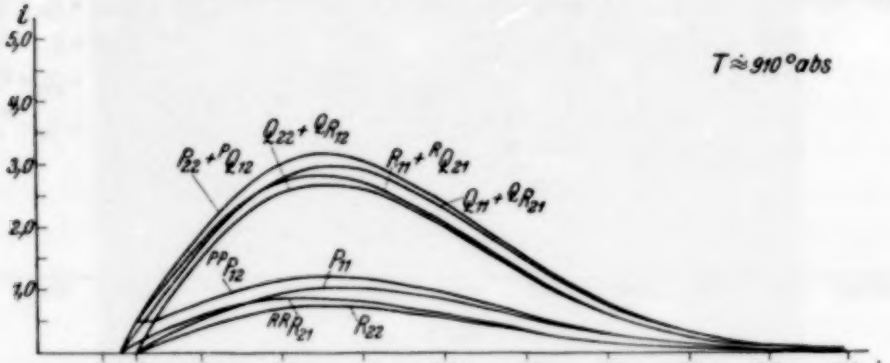


Fig. 7.

man ein die Werte von h und k und die oben gefundenen Werte von j_{max}, so erhält man für die effektive Temperatur des Nachleuchtens ungefähr $T = 620^0$, des Vakuumbogens $T = 910^0$ und des Cu-Bogens $T = 2200^0$. Das wären nun ganz vernünftige Werte. Wie schon erwähnt,

wurden im Nachleuchten die β-Banden neben den γ-Banden mit aufgenommen. Die Photometerkurven der β-Bande $3 \longrightarrow 3$, die im hiesigen Institut von Frl. König ausgemessen wurde, ergaben das Intensitäts-

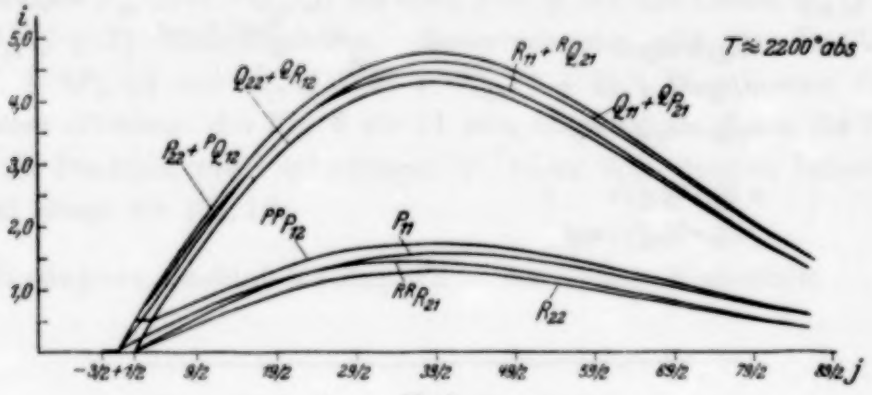


Fig. 8

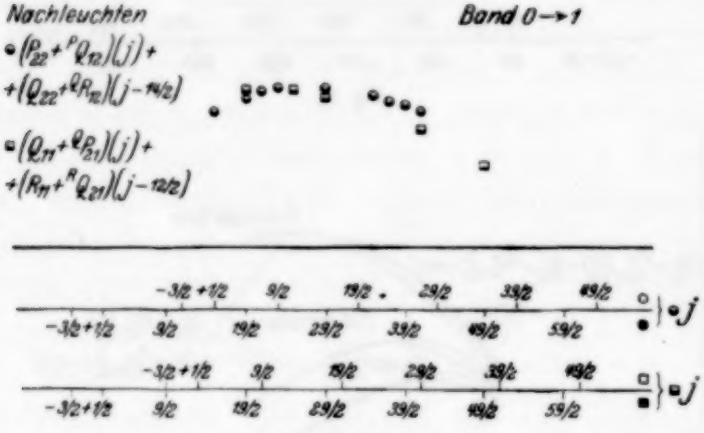


Fig. 9.

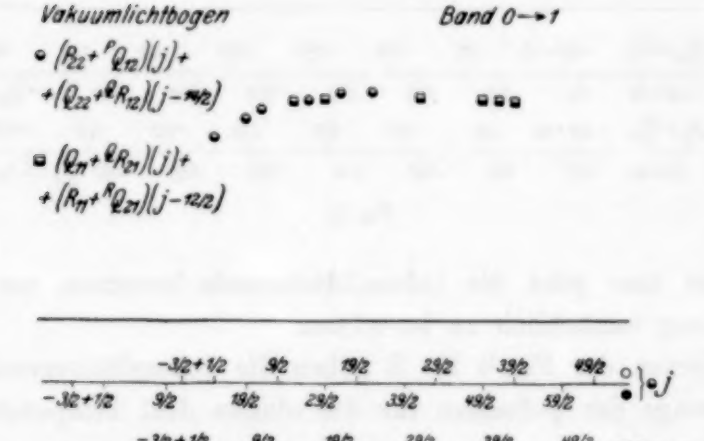


Fig. 10.

maximum bei $j_{max} = \frac{17}{2}$, woraus man auf Grund der Intensitätsformel* für die effektive Temperatur des Nachleuchtens 640° erhält in guter Übereinstimmung mit den γ-Banden. Auf Grund dieser effektiven Tempe-

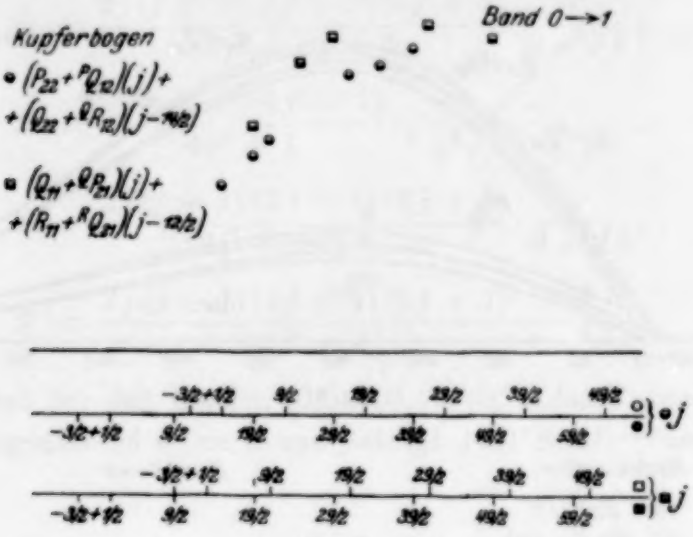


Fig. 11.

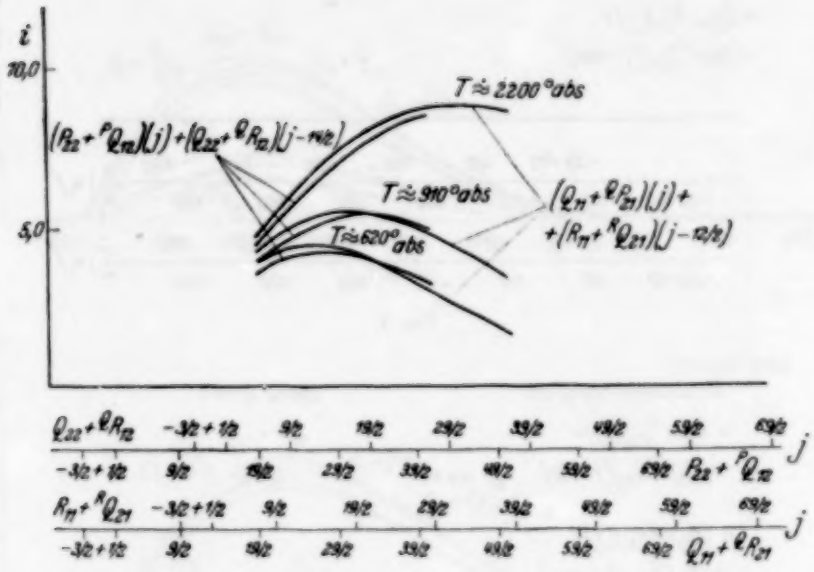


Fig. 12.

raturen kann man jetzt die Intensitätsformeln benutzen, um die Intensitätsverteilung tatsächlich zu berechnen.

Die Kurven der Fig. 6 bis 8 geben die Intensitätsverteilungen für die acht Zweige der γ-Banden für die obigen drei Temperaturen. Die

* H. A. Barton, F. A. Jenkins, R. S. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 180, 1927, Formel 3.

näheren Einzelheiten sollen durch Aufnahmen mit Intensitätsmarken geprüft werden.

Bei der Bande (0,1) mußte berücksichtigt werden, daß die Linien des Zweiges $P_{22}(j) + {}^{P}Q_{12}(j)$ bis etwa $j = \frac{39}{2}$ mit den Linien $Q_{22}(j+7) + {}^{Q}R_{12}(j+7)$ zusammenfallen. Entsprechendes gilt für die Linien $Q_{11}(j) + {}^{Q}P_{21}(j)$ und $R_{11}(j+6) + {}^{R}Q_{21}(j+6)$. Dies kommt in den doppelten Abszissen der Fig. 9 bis 11 zum Ausdruck, in denen die Bande (0,1) als Funktion von j aufgetragen ist. Den theoretischen Intensitätsverlauf bringt die Fig. 12.

Budapest, Institut für Exp.-Phys. der Techn. Hochschule.

Untersuchungen über elektrodenlose Ringentladung bei ungedämpfter Anregung*.

Von **Hans Steinhäusser** in Frankfurt a. M.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1929.)

Es wurden bei elektrodenloser Ringentladung mit ungedämpfter Anregung relative Messungen von Zündspannung und Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Druck in den Gasen Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Wasserstoff, Helium, Neon und Argon vorgenommen.

Die Verwendung starker Röhrengeneratoren macht es möglich, die elektrodenlose Ringentladung** auch mit ungedämpften Wechselspannungen zu betreiben. Für diese Betriebsart hat R. Wachsmuth*** für Luft Untersuchungen über die Abhängigkeit der Entladespannung und der Leitfähigkeit vom Druck angestellt. Die vorliegende Arbeit führt diese Untersuchungen weiter, indem sie die Messungen auch auf Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Wasserstoff, Helium, Neon und Argon ausdehnt.

Da eine direkte Messung der Zündspannung bei der Ringentladung nicht möglich ist, diente als relatives Maß diejenige kleinste Stromstärke in der Anregungsspule, bei welcher die Zündung einsetzte. Die Leitfähigkeit wurde nach der von Bergen Davis**** angegebenen Quersondenmethode in der von Wachsmuth† verwendeten Form bestimmt.

Die Versuchsanordnung.

Zur Erzeugung der ungedämpften Schwingungen wurde ein Röhrengenerator in der Schaltung von Fig. 1 mit zwei Telefunkenröhren Type RS 18 für je 500 Watt Schwingungsleistung†† benutzt. Die Anodenspannung von 3000 Volt wurde aus 50 periodigem Wechselstrom mittels einer Gleichrichteranordnung erzeugt, die zwei Valvo-Hochvakuum-

---

* Gekürzte Frankfurter Dissertation.

** Eine Zusammenstellung und Besprechung der Literatur findet sich bei G. Mierdel, Phys. ZS. **25**, 240, 1924; eine ausführliche Literaturübersicht auch bei H. Jung, Diss. Frankf. 1922 (Auszug ohne diese Übersicht Ann. d. Phys. **75**, 201, 1924).

*** Festschrift zur Jahrhundertfeier des Phys. Vereins S. 40, 1924.

**** Bergen Davis, Phys. ZS. **4**, 289, 1903.

† R. Wachsmuth, Ann. d. Phys. **39**, 611, 1912; R. Wachsmuth und B. Winawer, ebenda **42**, 585, 1913; R. Wachsmuth und W. Schütz, ebenda **78**, 57, 1925.

†† Anodenspannung 3000 Volt, Emission 0,7 Amp., Heizleistung ungefähr 16 Volt × 8 Amp.

Gleichrichter Type MG* enthielt. Der Schwingungskreis für eine Frequenz von $3{,}75 \cdot 10^6\,\mathrm{sec}^{-1}$ ($\lambda = 80$ m) war durch induktive Spannungsteilerschaltung rückgekoppelt. Er enthielt einen Plattenkondensator C in Ölbad, als Erregungsspule eine Flachspule Sp mit fünf Windungen (innerer Durchmesser 11 cm, äußerer Durchmesser 20 cm) und eine veränderliche Induktivität L, welche die günstigste Rückkopplung einzustellen gestattete, sowie ein Hochfrequenz-Hitzdrahtamperemeter A von Hartmann & Braun mit einem Meßbereich bis 5 Amp.

Fig. 2 zeigt die Anordnung zur Leitfähigkeitsmessung nach der Quersondenmethode. In die Ringstromkugel von 10 cm Durchmesser waren senkrecht zur Ebene der Erregungsspule Sp zwei Elektroden E_1 und E_2 eingeschmolzen, die mit einer 100 Volt-Batterie B und einem Galvanometer G einen Stromkreis bildeten.

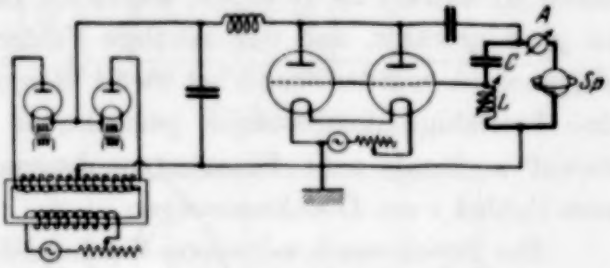


Fig. 1. Schaltung des Röhrengenerators.

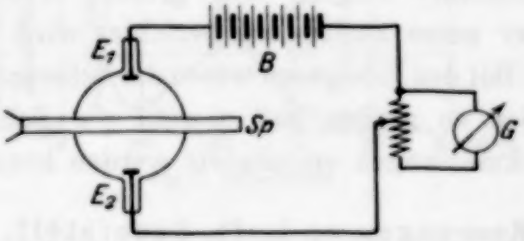


Fig. 2. Leitfähigkeitsmessung nach der Quersondermethode.

Die Leitfähigkeitsmessungen geben ein relatives Maß für die im Gas jeweils vorhandene Ionisation. Bezüglich der in der Ringentladung auftretenden Stromstärke kommt J. J. Thomson** auf Grund seiner Versuche zu dem Schluß, daß dieser Strom von der Größenordnung des anregenden Stromes ist. Da andererseits die durch das Querfeld fließenden Ströme höchstens 10^{-7} Amp. betragen, ist eine Störung des Entladungsvorganges durch das Querfeld nicht zu befürchten.

Die Werte der Einsatzstromstärke geben ein relatives Maß für die kleinste Feldstärke, die zum Zünden der Entladung notwendig ist. Über diese Durchbruchfeldstärke wurden von B. Davis***, J. J. Thomson**** und G. Mierdel† relative Messungen bei gedämpfter An-

* Heizleistung ungefähr 14 Volt × 8 Amp., Emission 0,75 Amp.
** J. J. Thomson, Phil. Mag. **4**, 1145, 1927.
*** B. Davis, Phys. Rev. **20**, 129, 1905.
**** J. J. Thomson, Phil. Mag. **4**, 1141, 1927.
† G. Mierdel, Ann. d. Phys. **85**, 621, 1928.

regung vorgenommen, die für die Zündspannung ein Minimum bei dem Drucke, bei dem die stärkste Entladung auftrat, ergaben. In Übereinstimmung damit konnte ich zeigen, daß auch bei ungedämpfter Anregung niedrigste Zündspannung mit größter Leitfähigkeit zusammenfallen.

Bei den Messungen wurde das zu untersuchende Gas nach Trocknung und Reinigung meist bis zu einem so hohen Druck eingefüllt, daß die Entladung bei der gegebenen Anordnung nicht mehr einsetzte. Dann wurde bei stufenweiser Verminderung des Druckes gemessen. Während die Leitfähigkeitsmessungen nur geringe Schwankungen zeigten, war die Streuung der Werte für den Einsatzstrom größer; um zu einem brauchbaren Mittelwert zu gelangen, wurde die Zahl der Einsatzstrommessungen so groß gewählt, daß der mittlere Fehler nur etwa 2,5 % betrug. Im allgemeinen wurden zunächst zwölf Messungen des Einsatzstromes und drei Leitfähigkeitsmessungen gemacht, es folgten zwei Druckmessungen, darauf nochmals acht Einsatzstrommessungen, zwei Leitfähigkeits- und zum Schluß zwei Druckmessungen.

Der Druck wurde mit einem Mac Leod-Manometer gemessen. Während einer einzelnen Meßreihe blieb der Druck auf 1 % konstant. Nur bei Kohlensäure zeigten sich größere Abweichungen (bis 20 %), worüber weiter unten ausführlich berichtet wird.

Bei den Edelgasen waren die Schwankungen bei sämtlichen gemessenen Größen so gering, daß sowohl die Zahl der Zündstrom- wie auch der Druckmessungen vermindert werden konnte.

Messungen an Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserstoff.

Bei den Versuchen mit **Luft** wurde in die evakuierte Entladungskugel mit Phosphorpentoxyd getrocknete Luft stufenweise eingelassen. Die Ergebnisse der Leitfähigkeits- und Zündstrommessungen sind aus Fig. 3 zu ersehen; in der Figur bezeichnen Kreise die gemessenen Zündstrom- und Dreiecke die Leitfähigkeitswerte. Die Leistung des Generators ermöglichte Zündstrommessungen im Bereich von 0,08 bis 2,6 mm Hg. Die Leitfähigkeit wurde bei konstantem Strom im Schwingungskreis, und zwar für den Wert 4 Amp., bestimmt. Da für diese Stromstärke nur im Druckbereich von 0,25 bis 1,3 mm Hg Entladung eintritt, so ist die Messung der Leitfähigkeit auf diesen Bereich beschränkt. Die niedrigste Zündspannung ergab sich im Mittel für einen Druck von 0,63 mm Hg. (Eine vergleichende Zusammenstellung der Meßbereiche für Zündstrom und Leitfähigkeit bei den verschiedenen Gasen folgt weiter unten.)

Der Sauerstoff wurde elektrolytisch erzeugt und nach Trocknung über Phosphorpentoxyd in die Apparatur eingeleitet. Da während der Entladung keine merkliche Änderung des Druckes beobachtet wurde, kann angenommen werden, daß eine Ozonbildung in erheblichem Maße nicht stattfand. Auch zeigten die Werte der Leitfähigkeit während der einzelnen Meßreihen keine systematische Änderung, die auf eine Veränderung des Gases durch die Entladung zurückzuführen wäre. Die gemessenen Werte können daher dem Sauerstoff allein zugeschrieben werden. Die Ergebnisse zeigt Fig. 4, die niedrigste Zündspannung liegt bei einem Drucke von 0,38 mm Hg.

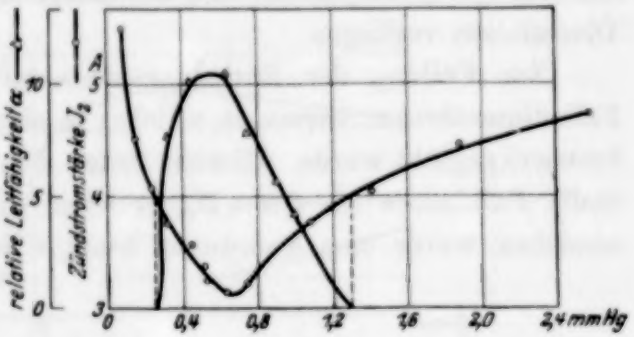


Fig. 3. Luft.

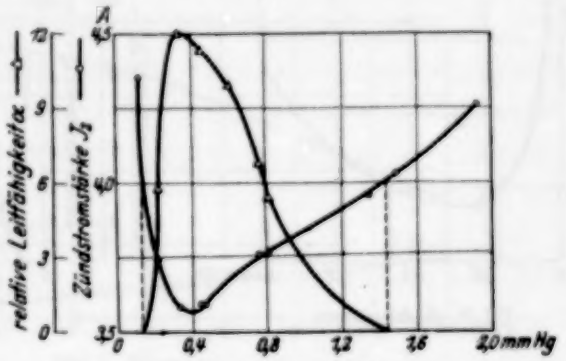


Fig. 4. Sauerstoff.

Der Stickstoff wurde durch Erhitzen von Natriumazid dargestellt. Die niedrigste Zündspannung ergibt sich aus Fig. 5 bei einem Drucke von etwa 0,72 mm Hg.

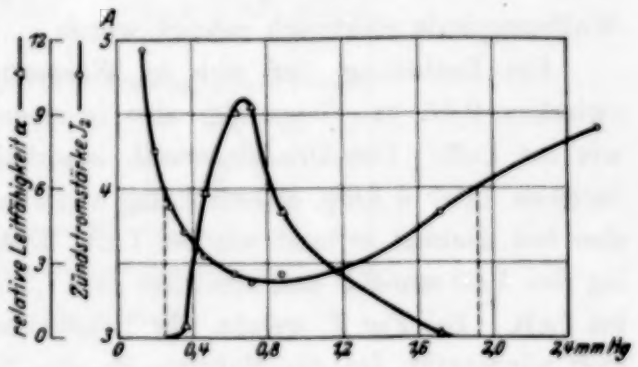


Fig. 5. Stickstoff.

Die Kohlensäure wurde durch Erhitzen von Magnesium-Carbonat ($MgCO_3 = CO_2 + MgO$) gewonnen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Wie bereits erwähnt, traten bei den Messungen mit Kohlensäure größere Druckschwankungen (bis zu 20 %) ein; während der Entladung stieg der Druck an und ging nach Ausschalten langsam auf seinen alten Wert wieder zurück. Diese Druckänderungen sind einer Dissoziation des Gases zuzuschreiben. Auf die Einsatzstrommessungen hat die Dissoziation

keinen Einfluß, da die Messungen an undissoziiertem Gas vorgenommen werden können; dementsprechend ergab sich auch für die Einsatzstromwerte eine brauchbare Kurve (Fig. 6). Dagegen ließen sich für Leitfähigkeit keine eindeutigen Werte erzielen, da diese Messungen während der Entladung stattfinden, und dementsprechend verschiedene Grade von Dissoziation vorliegen.

Zur Füllung der Entladungsröhre mit Wasserstoff wurde ein Palladiumröhrchen verwandt, welches in einer Leuchtgasflamme (Bunsenbrenner) geglüht wurde. Hiermit ließen sich durch Diffusion des Wasserstoffs Fülldrucke bis 3 mm Hg erzielen. Um noch höhere Drucke zu erreichen, wurde eine Anordnung benutzt, bei der sich das Palladium-

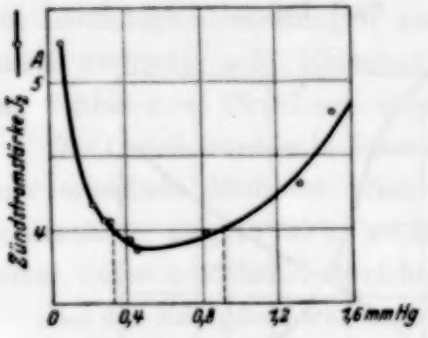


Fig. 6. Kohlensäure.

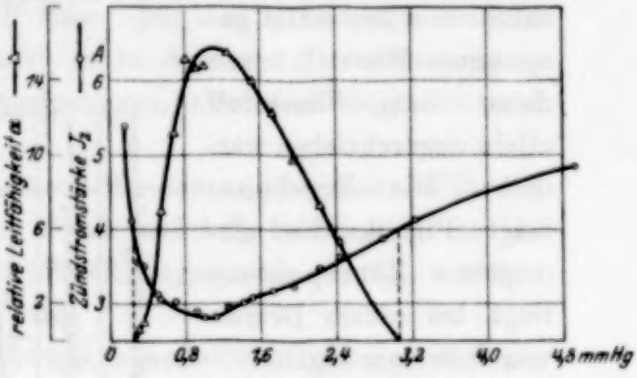


Fig. 7. Wasserstoff.

röhrchen in einer Atmosphäre von Leuchtgas befand und mittels einer Wolframspirale elektrisch geheizt wurde.

Die Entladung ließ sich in Wasserstoff untersuchen für Drucke zwischen 0,15 und 5 mm Hg, also in einem doppelt so großen Bereich wie bei Luft. Das Druckintervall, innerhalb dessen die Entladung bei Strömen unter 4 Amp. einsetzte, lag zwischen 0,24 und 3,06 mm Hg, ist also fast dreimal so breit wie bei Luft. Das Maximum der Leitfähigkeit lag bei 1,08 mm Hg und erreichte den 1,5fachen Betrag des Maximums bei Luft. Bei Fig. 7, welche die Ergebnisse der Messungen an Wasserstoff wiedergibt, ist der Maßstab für den Druck halb so groß wie bei den Fig. 3 bis 5.

Messungen an den Edelgasen Helium, Neon und Argon.

Das verwendete Helium wurde durch Erhitzen von mit Kaliumbichromat gemischtem Cleveit gewonnen und zur Reinigung durch drei Rohre mit Kaliumhydroxyd, Chlorcalcium, Phosphorpentoxyd und schließlich

durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Kohlegefäß geleitet. Die gemessenen Werte zeigt Fig. 8, die niedrigste Zündspannung liegt bei 3,75 mm Hg.

Da bei den Edelgasen die Entladung unter gleichen Bedingungen viel stärker ist als bei den bisher untersuchten Gasen, wurde die Leitfähigkeit für einen konstanten Strom von 3 Amp. aufgenommen; trotzdem

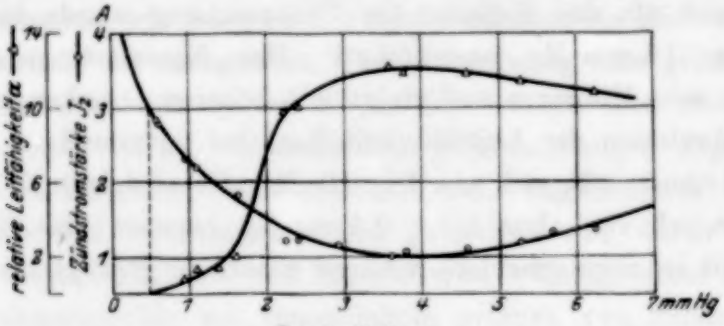


Fig. 8. Helium.

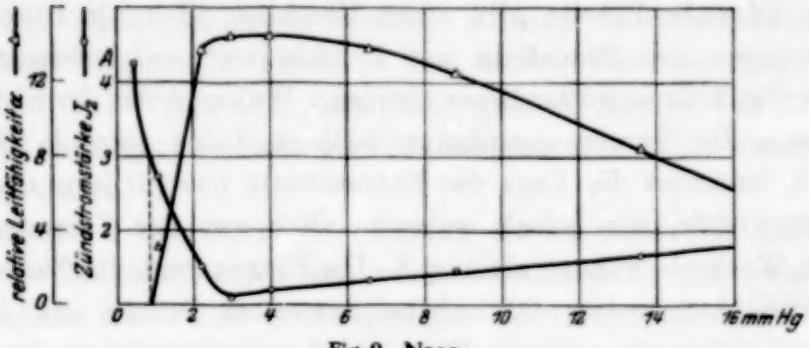


Fig. 9. Neon.

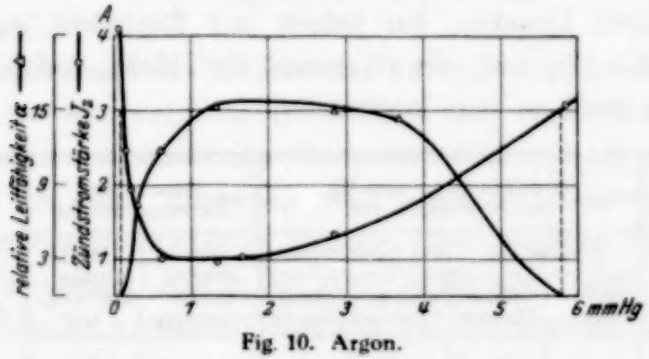


Fig. 10. Argon.

ergab sich für die Entladung noch ein erheblich größerer Druckbereich als bei den bisher untersuchten Gasen. Die Extremwerte in den Kurven sind weniger scharf ausgeprägt.

Für die Messungen mit Neon konnte ein Neon-Heliumgemisch verwendet werden, da das Helium wegen seiner größeren Ionisierungsspannung keinen Einfluß hatte. Das untersuchte Argon wurde einem Glasballon der I. G. Griesheim entnommen.

Die Reinigung der Edelgase Neon und Argon erfolgte durch Glimmentladung in einem Entladungsrohr, in dem durch Kathodenzerstäubung ein Magnesiumspiegel hergestellt wurde. Die Reinheit wurde spektroskopisch geprüft.

Das Neon zeigte (siehe Fig. 9) einen noch größeren Druckbereich der Anregung als das Helium, die Untersuchung wurde bis zu einem Drucke von 14 mm Hg ausgedehnt. Der Einsatzstrom erreicht bei 3,3 mm Hg sein Minimum und steigt mit höheren Drucken sehr langsam an. Das Maximum der Leitfähigkeit liegt bei 4,0 mm Hg.

Bei Argon läßt sich aus Fig. 10 für die niedrigste Zündspannung nur ein Bereich von etwa $1{,}1 \pm 0{,}4$ mm Hg angeben; das Maximum der Leitfähigkeit ist noch erheblich weniger scharf ausgeprägt als beim Neon.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Druckbereiche der Messungen von Zündstrom und Leitfähigkeit und insbesondere über die Lage der Extremwerte dieser Größen. Während den Druckbereichen, weil durch die Versuchsanordnung bedingt, keine absolute Bedeutung zukommt, bestimmt die Lage der Extremwerte eine für jedes Gas charakteristische Größe, die jedoch wahrscheinlich von der Frequenz der anregenden Wechselspannung abhängt *. Die Extremwerte für Zündspannung und Leitfähigkeit treten praktisch bei demselben Drucke auf. Nur beim Neon ergibt sich ein größerer Unterschied zwischen den zu den Extremwerten gehörigen Drucken, der jedoch mit Rücksicht auf den flachen Verlauf der Kurven und die Grenzen der Meßgenauigkeit nicht notwendigerweise reell zu sein braucht.

Gas	Druckbereiche mm Hg der Messungen von				Drucke der Extrema mm Hg		Extremwerte	
	Zündstrom		Rel. Leitfähigkeit		Niedrigste Zündspannung	Maximale Leitfähigkeit	des Zündstroms	der relativen Leitfähigkeit
	untere Grenze	obere Grenze	untere Grenze	obere Grenze				
Luft	0,08	2,60	0,25	1,3	0,63	0,59	3,12	10,6
Sauerstoff . .	0,118	1,92	0,14	1,43	0,38	0,34	3,57	12,1
Stickstoff . .	0,142	2,56	0,25	1,92	0,72	0,68	3,37	9,5
Kohlensäure .	0,06	1,48	0,33	0,89	0,50	—	3,86	—
Wasserstoff . .	0,151	4,93	0,24	3,06	1,1	1,1	2,84	15,8
Helium	0,25	6,25	0,48	(10)	3,75	3,75	1,00	12,2
Neon	0,469	13,60	0,87	(20)	3,0	4,0	1,7	14,6
Argon	0,057	5,83	0,10	5,78	1,1	1,7	0,98	15,6

* Vgl. Bergen Davis, l. c. Fußnote ***, S. 789.

Theoretische Bemerkungen.

Eine theoretische Auswertung der Messungsergebnisse stößt wegen Fehlens von ausreichenden quantitativen Unterlagen, vor allem über die Anregungsfunktion, zurzeit noch auf Schwierigkeiten. So läßt sich auch die strittige Frage nach der Stoßzahl bei der elektrodenlosen Ringentladung, ob nämlich, wie Bergen Davis* annimmt, ein Elektron während einer Halbperiode der anregenden Wechselspannung eine große Zahl ionisierender Zusammenstöße (etwa 30 bis 50) erfährt oder nur einen, wie J. J. Thomson** seinen theoretischen Untersuchungen zugrunde legt, nicht sicher entscheiden. Als gesichert kann angenommen werden, daß die Ionisation bei der Ringentladung praktisch nur durch Elektronen erfolgt. Wahrscheinlich ist, daß ein Elektron während einer Halbperiode mehrere Zusammenstöße mit Gasmolekeln erfährt, von denen jedoch nur ein kleiner Teil gemäß der durch neuere Untersuchungen*** bekannten Ionisierungswahrscheinlichkeit wirklich zu einer Ionisation führt. Dies würde einen Kompromiß zwischen den beiden Theorien von Bergen Davis und J. J. Thomson darstellen: größere Anzahl von Zusammenstößen und doch geringe Zahl wirklich ionisierender Stöße während einer Spannungswelle.

Hinsichtlich der Form der Kurven ist zu bemerken, daß das Ansteigen der Zündspannungen mit wachsendem Drucke sich zwanglos aus der Abnahme der freien Stoßweglängen der Elektronen erklären läßt. Dagegen ist der Wiederanstieg der Zündspannung bei kleinen Drucken schwer zu deuten.

Der flache Verlauf der Kurven der Edelgase im Bereich der Extremwerte findet eine sehr wahrscheinliche Erklärung darin, daß bei den Edelgasen die Elektronen elastische Zusammenstöße erfahren, solange ihre Energie nicht zu einer Anregung oder Ionisation ausreicht; die Elektronen können somit kinetische Energie über mehrere Stoßperioden anreichern. Dementsprechend spielt die Größe der freien Weglänge bei ihnen nicht dieselbe wichtige Rolle wie bei den unedlen Gasen.

Bei den Leitfähigkeitskurven hatte R. Wachsmuth bei seinen früheren Untersuchungen in Luft* für gedämpfte Anregung zwei Maxima beobachtet, ein schwächeres bei etwa 0,35 mm Hg und ein sehr starkes

---

* Bergen Davis, l. c. Fußnote ***, S. 789.

** J. J. Thomson, l. c. ebenda ****, S. 789.

*** K. T. Compton und C. C. Voorhis, Phys. Rev. **26**, 436, 1925; ebenda **27**, 724, 1926; H. v. Hippel, Ann. d. Phys. **87**, 1035, 1928.

**** L. c. Fußnote †, S. 788.

bei etwa 0,9 mm Hg. Bei den vorliegenden Untersuchungen konnte ein erneuter Anstieg der Leitfähigkeit im Gebiet sehr kleiner Drucke nicht gefunden werden. Da Quecksilberdampf durch Ausfrieren mit flüssiger Luft beseitigt wurde, so dürfte die Erklärung, daß dieses Maximum der Leitfähigkeit bei etwa 0,9 mm Hg einer höheren Ionisierung des Quecksilbers zuzuschreiben ist*, richtig sein.

Über den Einfluß der Lebensdauer der Elektronen.

Bei Vergleich der vorliegenden Meßergebnisse mit denen anderer Autoren über gedämpfte Anregung ersieht man, daß bei den unedlen Gasen der Druck kleinster Zündspannung bei ungedämpfter Anregung im allgemeinen höher liegt als bei gedämpfter. Um diese Erscheinung zu erklären, muß man zunächst annehmen, daß der Zündvorgang — die Entwicklung einer stationären Entladungstärke — sich über mehrere Halbperioden der Wechselspannung erstreckt, derart, daß in der ersten Halbperiode sich zunächst eine schwächere Elektronenwolke ausbildet, von der für die folgende Halbperiode eine restliche Ionisierung bestehen bleibt, welche in der zweiten Halbperiode ein größeres Anwachsen der Ionisierung ermöglicht. Da bei der Ringentladung die Elektronen für die Ionisation ausschlaggebende Bedeutung besitzen, so kommt nur deren Lebensdauer in Betracht.

Bei der gedämpften Anregung nehmen die Spannungen der aufeinanderfolgenden Halbperioden ab und es bestehen insbesondere bei größerer Dämpfung und hinreichend kleiner Gruppenfrequenz spannungslose Pausen. Ist nun unter bestimmten Bedingungen die Lebensdauer der Elektronen geringer als diese Pausen — und gerade die Elektronen in den unedlen Gasen besitzen solche kurze Lebensdauern (etwa 10^{-5} sec)** —, dann muß man zwecks Erhaltung einer genügenden Restionisation bis zur folgenden Anregung entweder die Zündspannung erhöhen, oder die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Elektronen vermindern. Für Ionen ist nach Langevin*** der Wiedervereinigungskoeffizient proportional dem Drucke, für Elektronen liegen noch keine diesbezüglichen Messungen vor, aber ein den Ionen analoges Verhalten ist wohl anzunehmen. Man kann also die Lebensdauer von Elektronen dadurch erhöhen, daß man den Druck im Gasraum verkleinert.

---

* Hanns Jung, Ann. d. Phys. **75**, 201, 1924.

** Nach Messungen von H. Dänzer am hiesigen Institut.

*** M. Langevin, Thèse, Paris 1904, Journ. d. phys. **4**, 322, 1905.

Bei ungedämpfter Anregung ist der Bruchteil der zwischen zwei Halbperioden wieder angelagerten Elektronen auch bei den unedlen Gasen verschwindend klein.

Da die Elektronen in Edelgasen eine größere Lebensdauer* haben, spielt hier der Unterschied zwischen gedämpfter und ungedämpfter Anregung keine so große Rolle. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Edelgase sehr rein sind, denn die kleinsten Beimengen von unedlen Gasen setzen die Lebensdauer der Elektronen bedeutend herab, wahrscheinlich dadurch, daß sich diese an die Moleküle der unedlen Beimengungen anlagern und für den Zündvorgang ausscheiden. Die großen Unterschiede in der Lage der Zündminima für Edelgase bei gedämpfter Anregung zwischen jüngeren und älteren Arbeiten lassen sich wohl durch einen verschiedenen Grad von Reinheit dieser Gase hinreichend erklären.

Zusammenfassung.

Die Messungen ergaben folgendes:

1. Das Minimum der Zündstromwerte deckt sich im wesentlichen mit dem Maximum der Leitfähigkeitswerte.

2. Bei den unedlen Gasen liegt die niedrigste Zündspannung bei kleineren Drucken als bei den Edelgasen und hat größere Werte.

3. Während die Leitfähigkeits- und Zündstromkurven für unedle Gase ausgeprägte Extrema zeigen, erstreckt sich bei den Edelgasen das Gebiet der günstigsten Anregung über größere Druckbereiche.

Es wird versucht, die experimentelle Tatsache, daß beim Ringstrom für unedle Gase der Druck kleinster Zündspannung bei ungedämpfter Anregung höher liegt als bei gedämpfter, durch die geringere Lebensdauer der Elektronen in unedlen Gasen zu erklären.

Herrn Geheimrat Professor Dr. R. Wachsmuth, auf dessen Anregung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für sein freundliches Interesse meinen ergebensten Dank aussprechen. Auch Herrn Privatdozent Dr. E. Mauz danke ich für Rat und Hilfe.

Außer den Hilfsmitteln des Instituts standen mir Meßinstrumente der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, sowie eine dem Frankfurter Institut für physikalische Grundlagen der Medizin gehörende Senderöhre zur Verfügung.

* M. L. Pool, Phys. Rev. **30**, 848, 1927; C. Kenty, ebenda **32**, 624, 1928.

Über eine mögliche geometrische Deutung der relativistischen Quantentheorie.

Von **V. Fock** und **D. Iwanenko** in Leningrad.

(Eingegangen am 25. März 1929.)

Mit Hilfe der Diracschen vierreihigen Matrizen γ_ν wird der lineare Ausdruck

$$ds = \sum_{\nu=1}^{4} \gamma_\nu dx_\nu$$

gebildet, der als ein geometrischer Operator für das Linienelement ds aufgefaßt wird. Diese Auffassung ermöglicht eine geometrische Deutung der Diracschen Gleichungen. Die Betrachtungen lassen sich auf die allgemeine Relativitätstheorie übertragen, wobei der Zusammenhang der von Tetrode eingeführten variablen Matrizen γ_ν mit den Einsteinschen „Vierbeingrößen" $h_{\nu\alpha}$ zutage tritt.

In den letzten zwei Jahrzehnten sind wiederholt Bestrebungen zum Ausdruck gekommen, die physikalischen Gesetze geometrischen Begriffen zuzuordnen. Im Gebiet der Gravitation und der klassischen Mechanik haben diese Bestrebungen ihre höchste Vollendung in Einsteins allgemeiner Relativitätstheorie gefunden. Bisher hat aber die Quantentheorie im geometrischen Bilde keinen Platz gefunden; Versuche in dieser Richtung (Klein, Fock) hatten keinen Erfolg. Erst nachdem Dirac seine Gleichungen für das Elektron aufgestellt hat, scheint der Boden zur weiteren Arbeit in dieser Richtung geschaffen zu sein.

1. Der Diracschen Theorie liegt ein in den Komponenten des Impulses linearer Hamiltonscher Operator zugrunde, der an Stelle der in diesen Größen quadratischen Hamiltonschen Funktion tritt. Dieser Übergang von einem quadratischen zu einem linearen Ausdruck muß ein Gegenstück im Gebiet der rein geometrischen Begriffe haben.

Ein weiterer wesentlicher Zug der relativistischen Quantentheorie ist die Erkenntnis, daß die vier stetig veränderlichen Weltkoordinaten x, y, z, t zur Formulierung des einfachsten mechanischen Problems nicht ausreichen, und daß man eine fünfte unstetige Größe ξ (Nummer der Wellenfunktion) einführen muß. Diese Tatsache muß ebenfalls einer geometrischen Deutung fähig sein.

Die Linearität des relativistischen Hamiltonschen Operators legt den Gedanken nahe, daß man statt der quadratischen metrischen Grundform einen linearen Ausdruck für ds zugrunde zu legen hat:

$$ds = \sum_{\nu} \gamma_\nu dx_\nu, \tag{1}$$

wo die γ_ν die Diracschen vierreihigen Matrizen sind. Wie ist nun dieser Ausdruck für ds, der ja keine Zahl, sondern eine vierreihige Matrix ist, geometrisch zu interpretieren? Eine einfache, wenn auch ganz naive Interpretation ist die folgende: Stellen wir uns vor, es handle sich um die Aufstellung des Begriffs des Abstandes in einem Raume von vier stetigen und einer unstetigen Dimension. Die Lage eines Punktes in einem solchen Raume ist durch die Angabe der vier Koordinaten x, y, z, t und der ganzen Zahl ζ ($\zeta = 1, 2, 3, 4$) festgelegt. Hier haben wir es mit zwei Punkten x_1, y_1, z_1, t_1 und x_2, y_2, z_2, t_2 zu tun. Es gibt 16 Kombinationen der ganzen Zahlen ζ_1, ζ_2 und dementsprechend 16 mögliche Werte des Abstandes zwischen zwei Punkten, deren stetig veränderliche Koordinaten sich um unendlich kleine Größen unterscheiden. Die Zusammenfassung der 16 Werte in eine Matrizengleichung ergibt dann die Formel (1). Zu beachten ist, daß man die γ_ν derart wählen kann, daß alle 16 Werte reell ausfallen.

Die Form der Diracschen Gleichungen oder auch die Formel (1) scheint zu zeigen, daß die Matrizen γ_ν eine rein geometrische Bedeutung haben. Betrachten wir den aus den Komponenten eines beliebigen Vektors gebildeten Ausdruck

$$u = \sum_\nu \gamma_\nu u_\nu. \tag{2}$$

Fassen wir die Komponenten u_ν als Zahlen auf, so haben wir hier einen geometrischen Operator vor uns, dessen Eigenwerte bis auf das Vorzeichen mit dem Absolutbetrag des Vektors zusammenfallen. Diese Auffassung ist eine rein-geometrische, d. h. keine quantentheoretische. Fassen wir hier dagegen die u_ν als quantentheoretische Operatoren auf, so ist (2) der quantentheoretische Operator für die physikalische Größe, deren klassisches Bild der Vektor mit den Komponenten u_ν ist.

Als Beispiel des Vorkommens solcher „quantengeometrischen" Gebilde in der Theorie von Dirac kann man außer seinem Hamiltonschen Operator auch das Impulsmoment erwähnen.

Betrachten wir nun wieder den Ausdruck (1) für ds. Dividieren wir ihn durch $d\tau$, das Differential der Eigenzeit, so erhalten wir einen „lineargeometrischen" Ausdruck für den Vektor der Vierergeschwindigkeiten

$$\frac{ds}{d\tau} = \sum_\nu \gamma_\nu v_\nu. \tag{3}$$

Fassen wir hier v_ν als Zahlen auf, so sind die Eigenwerte dieses „geometrischen" Operators gleich $\pm c$. Indem wir nun von der „linearen

Geometrie" zur „Quantengeometrie" übergehen, wollen wir die Komponenten $v_\varkappa$ als quantentheoretische Operatoren auffassen:

$$v_\varkappa = \frac{1}{m}\left(p_\varkappa + \frac{e}{c} A_\varkappa\right) = \frac{1}{m}\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_\varkappa} + \frac{e}{c} A_\varkappa\right).$$

Der „quantengeometrische" Operator (3) wird dann

$$\frac{ds}{d\tau} = \frac{1}{m}\sum_{\varkappa=1}^{4} \gamma_\varkappa\left(p_\varkappa + \frac{e}{c} A_\varkappa\right). \tag{4}$$

Die entsprechende klassische Größe — der Betrag der Vierergeschwindigkeit — ist gleich c. Setzen wir dementsprechend den Operator (4) gleich c

$$\frac{1}{m}\sum_{\varkappa=1}^{4} \gamma_\varkappa\left(p_\varkappa + \frac{e}{c} A_\varkappa\right)\psi = c\,\psi, \tag{5}$$

so erhalten wir die Diracsche Wellengleichung.

Dieser Übergang zur quantentheoretischen Gleichung (5) ist ein rein formeller. Eine physikalisch anschaulichere Deutung der Wellengleichung bekommt man, wenn man den statistischen Begriff des mathematischen Erwartungswertes einführt. In der Tat ist das Integral

$$\int_{t_1}^{t_2} dt \iiint \bar{\psi}\left\{\frac{1}{m}\sum_{\varkappa=1}^{4} \gamma_\varkappa\left(p_\varkappa + \frac{e}{c} A_\varkappa\right) - c\right\}\psi\, dx\, dy\, dz, \tag{6}$$

dessen Variation nach Darwin* die Diracschen Gleichungen liefert, bis auf einen Faktor gleich dem Zeitmittel des Erwartungswertes der Größe $\frac{ds}{d\tau} - c$, deren klassischer Wert gleich Null ist.

Die Überlegungen, die uns zur Deutung der Diracschen Wellengleichung geführt hatten, geschahen in drei Schritten. Der erste Schritt war die Einführung der rein geometrischen Operatoren $\gamma_\varkappa$ und die Bildung des linearen Linienelements ds. Der zweite Schritt bestand darin, daß wir die Komponenten der Geschwindigkeit durch die zugehörigen quantentheoretischen Operatoren ersetzten. Der letzte Schritt bestand in der Verwendung des Begriffes des mathematischen Erwartungswertes. Ähnliche Überlegungen dürften vielleicht auch bei der Formulierung komplizierterer Probleme, z. B. des Zweikörperproblems, von einigem heuristischen Werte sein.

Unsere Betrachtungen lassen sich auch auf die allgemeine Relativitätstheorie übertragen. Wir wollen uns hier auf den „ersten Schritt"

* C. Darwin, The Wave equations of the electron. Proc. Roy. Soc. (A) 118, 654, 1928.

beschränken. Das „lineargeometrische“ ds der Formel (1) bleibt auch hier gültig, wenn wir unter γ_ν die von Tetrode* eingeführten kovarianten Matrizen verstehen. Bemerkenswert ist der Zusammenhang der γ_ν mit den von Ricci** eingeführten „Vierbeingrößen“, die Einstein*** mit $h_{\nu a}$ bezeichnet hat.

Wir können nämlich setzen

$$\gamma_\nu = \sum_a h_{\nu a} \gamma_a^0, \tag{7}$$

wo γ_a^0 die konstanten Diracschen Matrizen bezeichnen. Denn bleiben wir im Bereich der Geometrie und betrachten die dx_ν als vertauschbare Zahlen, so ergibt das Einsetzen von (7) in (1) und Quadrieren

$$ds^2 = \sum_a \left(\sum_\nu h_{\nu a} dx_\nu \right)^2 \tag{8}$$

in Übereinstimmung mit der Einsteinschen Formel. Analog drückt sich γ^ν durch h_a^ν aus:

$$\gamma^\nu = \sum_a h_a^\nu \gamma_a^0. \tag{9}$$

Aus (7) oder (9) läßt sich auch umgekehrt $h_{\nu a}$ oder h_a^ν durch γ_ν bzw. γ^ν ausdrücken:

$$h_{\nu a} = \tfrac{1}{2} (\gamma_\nu \gamma_a^0 + \gamma_a^0 \gamma_\nu), \tag{10}$$

$$h_a^\nu = \tfrac{1}{2} (\gamma^\nu \gamma_a^0 + \gamma_a^0 \gamma^\nu). \tag{11}$$

Der von Einstein geforderten Drehinvarianz der Gleichungen entspricht die Tatsache, daß die γ_a^0 nur bis auf eine kanonische Transformation festgelegt sind.

Die enge Verwandtschaft der γ_ν mit den $h_{\nu a}$ scheint darauf hinzuweisen, daß zwischen den bisher so weit entfernten Gebieten — Gravitation und Quantentheorie — eine Brücke in Form der „linearen Geometrie“ besteht.

Nachtrag bei der Korrektur. Die neue Einsteinsche Gravitationstheorie steht mit der bekannten, von Ricci herrührenden Theorie der orthogonalen Kurvenkongruenzen in engem Zusammenhang. Um den Vergleich der beiden Theorien zu erleichtern, mögen hier die Bezeichnungen von Ricci und Levi-Civita, wie sie in dem bekannten

---

* H. Tetrode, Allgemein-relativistische Quantentheorie des Elektrons. ZS. f. Phys. **50**, 336, 1928.

** Ricci et Levi-Civita, Méthodes de calcul differentiel absolu et leurs applications. Math. Ann. **54**, 1900.

*** A. Einstein, Riemann-Geometrie mit Aufrechterhaltung des Begriffes des Fernparallelismus. Berl. Ber. 1928, S. 217, Nr. 17.

Lehrbuch „Der absolute Differentialkalkül" von Levi-Civita angegeben sind, mit denjenigen von Einstein zusammengestellt werden.

Levi-Civita: $p_{i|\nu}$, p_i^ν, γ_{ikl},

Einstein: $h_{\nu i}$, h_i^ν, $\Delta_{\mu\nu}^\varrho - \Gamma_{\mu\nu}^\varrho$.

Zwischen den Symbolen von Levi-Civita und von Einstein bestehen die Beziehungen

$$p_{i|\nu} = h_{\nu i}, \qquad p_i^\nu = h_i^\nu;$$

$$\Delta_{\mu\nu}^\varrho - \Gamma_{\mu\nu}^\varrho = \sum_{ikl} \gamma_{ikl} p_i^\varrho p_{k|\mu} p_{l|\nu} = \sum_i p_i^\varrho \nabla_\nu p_{i|\mu},$$

$$\Lambda_{\mu\nu}^\varrho = \Delta_{\mu\nu}^\varrho - \Delta_{\nu\mu}^\varrho = \sum_{ikl} (\gamma_{ikl} - \gamma_{ilk}) p_i^\varrho p_{k|\mu} p_{l|\nu},$$

$$\varphi_\mu = \sum_\nu \Lambda_{\mu\nu}^\nu = \sum_{ik} \gamma_{iki} p_{k|\mu}.$$

Der Tensor $\Delta_{\mu\nu}^\varrho - \Gamma_{\mu\nu}^\varrho$ besitzt also die Invarianten γ_{ikl}, der Tensor $\Lambda_{\mu\nu}^\varrho$ die Invarianten $\gamma_{ikl} - \gamma_{ilk}$ und der Vektor φ_μ die Invarianten $\sum_i \gamma_{iki}$.

Bemerkungen über das Ultrarotspektrum einiger Halogenverbindungen.

Von **G. B. Bonino** in Bologna.

(Eingegangen am 25. März 1929.)

Es wird gefunden, daß die von Pringsheim und Rosen hervorgehobene schlechte Übereinstimmung zwischen λ_{Ra} und $\lambda_{u.r}$ für einige der von dem Autor studierten halogenierten Verbindungen in Wirklichkeit nicht existiert; es wird bewiesen, daß man, wenn man diesen Vergleich zwischen λ_{Ra} und $\lambda_{u.r}$ in strenger Weise durchführt, vollkommene Übereinstimmung für $C_2H_2Cl_4$ und eine bessere Übereinstimmung für $C_2H_2Cl_2$ findet.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit* von Pringsheim und Rosen über den Ramaneffekt einiger Flüssigkeiten wurde die Übereinstimmung zwischen der ultraroten Bande der C–H-Bindung bei 3 bis 3,5 μ und einer der von C–H enthaltenden Verbindungen gegebenen Ramanlinien deutlich klargelegt.

Die Übereinstimmung scheint auf den ersten Blick weniger zutreffend zu sein für zwei chlorierte, aliphatische Verbindungen, $C_2H_2Cl_4$ und $C_2H_2Cl_2$.

Diesen sollte man auch noch die Verbindung CH_2Cl_2 anschließen, für welche in der zitierten Note im Gebiet zwischen $\lambda = 3$ bis 3,5 μ der Wert $\lambda = 3{,}35\,\mu$ gefunden wurde, während Iklé** für dieselbe in dem Ultrarotspektrum den Wert $\lambda = 3{,}24\,\mu$ als Maß für das Absorptionsmaximum bei $3{,}0 \sim 3{,}5\,\mu$ fand.

Nach einer beiläufigen Beobachtung konnte man so schließen, daß die Übereinstimmung zwischen Ultrarotspektrum und Ramanspektrum für diese halogenierten Verbindungen weniger gut als für die andere von Pringsheim und Rosen studierte sei.

Ich kann jedoch mitteilen, daß, was $C_2H_2Cl_4$ betrifft, die von Pringsheim und Rosen hervorgehobene Differenz zwischen λ_{Ra} und $\lambda_{u.r}$ in Wirklichkeit nicht besteht, und will auch nicht behaupten, daß sie für die Verbindung $C_2H_2Cl_2$ reell vorhanden ist.

In der Tat finden Pringsheim und Rosen die vollkommene Übereinstimmung zwischen dem von ihnen gemessenen λ_{Ra} und dem von Coblentz mit einem Spektrometer mit Steinsalzprisma gemessenen $\lambda_{u.r}$.

* ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928.

** Phys. ZS. **5**, 171, 1904.

Wenn man daher andere Daten, welche in der Arbeit von Coblentz nicht erwähnt sind, jedoch mit einem Spektrometer mit Steinsalzprisma gemessen wurden, mit diesen vergleichen will, muß man sie auf die Dispersionskurven des Steinsalzes, welche von Coblentz benutzt wurden, und zwar auf die von Rubens und Trowbridge verwendeten Kurven beziehen*.

Tatsächlich geben die von verschiedenen Autoren mitgeteilten Dispersionskurven des Steinsalzes, was das Ultrarotspektrum bei $\lambda = 2{,}5\,\mu$ und $\lambda = 4\,\mu$ betrifft, nicht ein übereinstimmendes Resultat in der Messung der Wellenlängen.

Auf diese Unsicherheit lenkt schon Coblentz die Aufmerksamkeit in seiner Arbeit**, indem er eine Berichtigung für den Wert von n bei $\lambda = 2{,}35\,\mu$, welcher von Rubens für das Steinsalz gegeben ist, vorschlägt, und auch ich habe in meinen Noten immer hervorgehoben, zu welchen Dispersionskurven meine $\lambda_{u.r}$ gehören. Die Dispersionskurven des Steinsalzes, welche man in den Arbeiten über das Ultrarotspektrum meist gebraucht, sind jene von Rubens und Trowbridge, von Langley und die neuere von Paschen.

In unserem Falle muß man bemerken, wie ich in einer früheren Note veröffentlicht habe, daß der Wert $\lambda = 3{,}51\,\mu$ des Absorptionsmaximums von $C_2H_2Cl_4$ sich auf die Indizes des Steinsalzes von Langley bezieht, aus Gründen, welche ich in der genannten Note schon behandelt habe.

Nun entspricht dem Wert $\lambda = 3{,}51\,\mu$ in der Dispersionskurve von Langley*** der Brechungsindex des Steinsalzes $n = 1{,}523\,15$. Wenn wir die Wellenlänge des Absorptionsmaximums auf die Dispersionskurven von Rubens beziehen wollen, um somit die Daten von Coblentz vergleichen zu können, müssen wir feststellen, welcher Wert von λ dem $n = 1{,}523\,15$ nach Rubens und Trowbridge entspricht.

Um die Zerstreuung des Steinsalzes in sehr genauer Weise darzustellen, haben Rubens und Trowbridge**** folgende Formel vorgeschlagen:

$$n^2 = a^2 + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - \frac{M_1}{\lambda_1^2 - \lambda^2},$$

$$a^2 = 5{,}179, \quad M_2 = 0{,}018\,496, \quad \lambda_2^2 = 0{,}016\,21,$$
$$M_1 = 8977{,}0, \quad \lambda_1^2 = 3149{,}3.$$

---

* Ann. d. Phys. **60**, 733, 1897.

** Investigations of Infrared Spectra. Washington 1905, S. 132.

*** Langley, Ann. of Astrophys. Obs. Smith. Inst. **1**, 260, 1900.

**** Ann. d. Phys. **60**, 733, 1897.

Das hat uns den Wert $\lambda = 3{,}35$ für $n^2 = 2{,}319\,98_2$ finden lassen, während wir für die Frequenz, welche das Absorptionsmaximum von $C_2H_2Cl_4$ charakterisiert, $n^2 = 2{,}319\,98_6$ erhalten. Wir sehen also, daß unsere Messung, wenn wir sie mit den Daten von Coblentz vergleichen, den Wert $\lambda = 3{,}35$ hat. Nun finden Pringsheim und Rosen gerade den Wert $\lambda = 3{,}35\,\mu$ in dem Ramanspektrum von $C_2H_2Cl_4$.

Die Übereinstimmung ist also nicht mangelhaft, im Gegenteil sogar sehr gut. Andererseits wird auch eine bessere Übereinstimmung für die relativen Werte von $C_2H_2Cl_2$ bestätigt.

Was $C_2H_2Cl_2$ betrifft, so muß man noch bemerken, daß zwei Isomere dieser Verbindung vorhanden sind, und zwar eine Form „cis" und eine Form „trans". Wie vor kurzem von Errera* bewiesen wurde, hat die Form „cis" ein permanentes elektrisches Moment, während die Form „trans" keinen permanenten bipolaren Charakter in ihrem Molekül aufweist. Deshalb soll man nicht a priori ausschließen, daß die beiden Formen Differenzen, wenn auch noch so kleine bei der Messung des Absorptionsmaximums im Ultrarotspektrum darstellen.

Aber Pringsheim und Rosen sagen in ihrer Arbeit nicht, auf welche dieser Formen die von ihnen gefundenen Ramanlinien bezogen werden sollen, und deshalb ist es noch nicht möglich, sie mit den $\lambda_{u.r}$ zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke habe ich mit meinem Mitarbeiter Dr. Laszlo Brüll eine Reihe von Versuchen vorgenommen, welche imstande sind, die Lage des Absorptionsmaximums der beiden Formen von $C_2H_2Cl_2$ im Ultrarotspektrum bei $3 \sim 3{,}5\,\mu$ genau anzugeben und habe auch eine Arbeit angefangen, um das Ramanspektrum beider Formen zu messen.

Ich hoffe, die Ergebnisse des letztgenannten Versuches bald veröffentlichen zu können.

Für jetzt konnte man bemerken, daß die von Pringsheim und Rosen gemessenen Ramanspektra den Dispersionskurven des Steinsalzes von Rubens und Trowbridge vor jenen von Langley oder von Paschen den Vorzug geben. Indessen werde ich auf dies Argument, welches bei der Messung des Ultrarotspektrums so wichtig ist, noch ausführlich zurückkommen.

Bologna (Italien), Laboratorium für physik. Chemie d. Universität, März 1929.

* Phys. ZS. **27**, 767, 1926.

Bemerkungen zu den Resultaten der wellenmechanischen Berechnungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes reiner Metalle.

Von **G. Borelius** in Stockholm.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. März 1929.)

Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß die Resultate der Berechnungen der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der reinen Metalle von Houston, von Frenkel und Mirolubow und von Bloch mit den experimentellen Resultaten nicht übereinstimmen.

1. Die Elektronentheorie der metallischen Leitung von Sommerfeld* führt ebenso wie gewisse frühere Theorien die Variationen der Leitung in reinen Metallen und Legierungen mit Temperatur und Konzentration im wesentlichen auf die Variationen der mittleren freien Weglänge oder die reziproke Größe, die Streuung der Elektronen, zurück. Im letzten Jahre sind dann mehrere Versuche angestellt worden, diese Streuung dadurch zu berechnen, daß sie mit der Streuung der den bewegten Elektronen zugehörigen de Broglie-Wellen verbunden angenommen wird. Für die Berechnung der Streuung der de Broglie-Wellen sind dabei die Erfahrungen an den Röntgenstrahlen ausgenutzt worden. Houston**, Frenkel und Mirolubow*** und Bloch**** haben in dieser Weise Formeln für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes reiner Metalle abgeleitet.

Unter Vermeidung jeder Diskussion der Theorien und der ihr zugrunde gelegten Annahmen soll hier kurz darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Resultate, entgegen den überraschenden Aussagen der genannten Autoren, nicht mit dem experimentellen Befund in Einklang gebracht werden können.

2. Als beste Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der reinen Metalle bei tiefen Temperaturen gilt seit zehn Jahren die empirische Formel von Grüneisen†

$$\varrho = \text{Konst.}\,\frac{T}{\Theta}\,C\left(\frac{T}{\Theta}\right),$$

---

* A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.
** W. V. Houston, ebenda **48**, 449, 1928.
*** J. Frenkel und N. Mirolubow, ebenda **49**, 885, 1928.
**** F. Bloch, ebenda **52**, 555, 1928.
† E. Grüneisen, Phys. ZS. **19**, 282, 1918.

wo T die absolute Temperatur, Θ die charakteristische Temperatur und C die Debyefunktion der spezifischen Wärme bedeuten. Bei tiefen Temperaturen wird hiernach ϱ proportional mit T^4. Houston findet indessen Proportionalität mit T^2, Frenkel und Mirolubow sowie Bloch mit T^3, und sie behaupten alle, diese Formeln sollten die experimentellen Werte ebensogut wiedergeben wie die Formel von Grüneisen. Houston sowie Frenkel und Mirolubow stützen auch diese Behauptungen durch tabellarische Darstellungen, die indessen bei den Temperaturen abbrechen, wo die Abweichungen merklich zu werden beginnen. Es dürfte für die weitere Entwicklung dieses Forschungsgebietes von einigem Interesse sein, daß diese Behauptungen nicht zu lange unwidersprochen stehenbleiben.

Daß die Formeln von Houston oder Frenkel und Mirolubow in Wirklichkeit gar nicht geeignet sind, die experimentellen Resultate zu beschreiben, sieht man vielleicht am deutlichsten bei der graphischen Darstellung von $\log \varrho_T/\varrho_\infty$ gegen $\log T/\Theta$. ϱ_T/ϱ_∞ ist nämlich nach allen Formeln eine für alle regulären Metalle gemeinsame Funktion von T/Θ, und das doppellogarithmische Diagramm ist deshalb besonders vorteilhaft, weil hier die verschiedenen Formeln bei tiefen Temperaturen gerade Kurven geben, die sich durch verschiedene Neigung unterscheiden (Fig. 1). Die Kurven der Figur sind nach den tabellarischen Angaben bei Houston bzw. bei Frenkel und Mirolubow sowie den tabellarischen Darstellungen der Debyefunktion konstruiert worden.

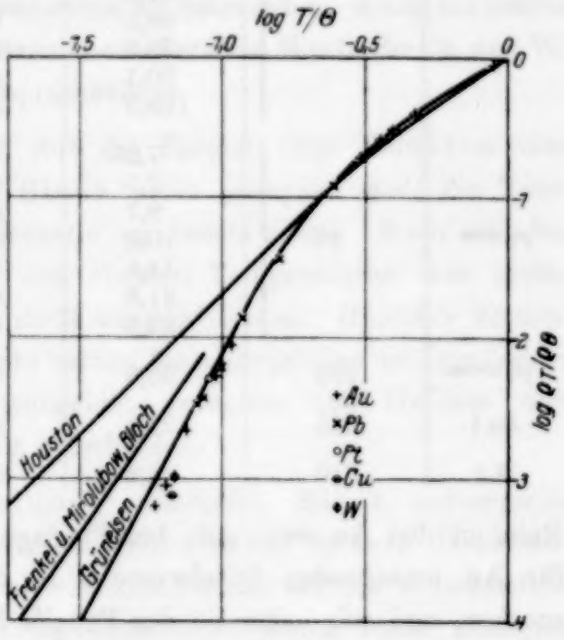


Fig. 1.

Als experimentelles Vergleichsmaterial sind die Messungen an den reinsten Proben von Au, Pt, Pb, Cu und W herangezogen worden. Um bei der Wahl der Θ-Werte jede Beeinflussung zu vermeiden, sind nicht die aus Widerstandsmessungen berechneten Werte, sondern die aus den Messungen der spezifischen Wärme berechneten Werte in den Tabellen von Landolt-Börnstein angenommen. Das Vergleichsmaterial ist

auch in der Tabelle 1 zusammengestellt worden, und über seine Auswahl ist noch folgendes zu sagen.

Bei Au und Pt kennt man für mehrere Proben aus Messungen bei Heliumtemperaturen die beim absoluten Nullpunkt zurückbleibenden Restwiderstände. Die nach Abzug des Restwiderstandes zurückbleibenden „idealen" Widerstandswerte stimmen dabei* für die von Kamerlingh Onnes und Clay und von Meissner untersuchten Proben verschiedener

Tabelle 1.

	Θ	T	T/Θ	ϱ/ϱ_{273}	ϱ/ϱ_Θ
Au**	190	11,1	0,058	0,000 43	0,000 64
		12,1	0,064	0,000 61	0,000 90
		14,3	0,075	0,001 50	0,002 22
		18,0	0,095	0.003 6	0,005 3
		20,4	0,108	0,006 0	0,008 9
		57,8	0,304	0,132	0,195
		68,1	0,358	0,177	0,262
		75,2	0,395	0,207	0,307
		90,1	0,474	0,270	0,780
		169,3	0,891	0,592	0,957
Pb***	88	7,26	0,082	0,001 0	0,003 5
		7,6	0,086	0.001 1	0,003 8
		8,7	0,100	0,001 8	0,006 2
		10,4	0,118	0,004 0	0,013 9
		14,1	0,160	0,010 8	0,037 3
		21,8	0,248	0,035 0	0,121
		80,0	0,908	0,259	0,897
Pt****	225	20,3	0,091	0,004 2	0,005 2
Cu†	315	21,2	0,067	0,000 92	0,000 76
W†	310	21,2	0,068	0,001 20	0,001 02

Reinheit bei Au sehr gut, bei Pt dagegen nicht ganz gut überein. Die für Au berechneten Idealwerte sind deshalb als besonders sicher anzusehen, und wir haben in der Tabelle 1, und der Fig. 1 die von Grüneisen im Handbuch der Physik†† berechneten Zahlenwerte zugrunde

* Vgl. Figuren bei H. Kamerlingh Onnes und W. Tuyn, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 58, 1926.

** E. Grüneisen, Handb. d. Phys. XIII, S. 21, nach Messungen von H. Kamerlingh Onnes und J. Clay und von W. Meissner.

*** E. Grüneisen, l. c., nach Messungen von W. Tuyn, W. Meissner und F. Henning.

**** Berechnet nach H. Kamerlingh Onnes und W. Tuyn, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 58, 1926 und W. Meissner, ZS. f. Phys. **38**, 647, 1926.

† E. Grüneisen und E. Goens, ZS. f. Phys. **44**, 615, 1927.

†† E. Grüneisen, Handb. d. Phys. XIII, S. 21, 1928.

gelegt. Bei Pt sind dagegen die von Grüneisen am selben Orte berechneten Werte wohl wahrscheinlich etwas zu groß. Trägt man die Widerstände beim normalen Siedepunkt des Wasserstoffs als Funktion der Widerstände beim Siedepunkt des Heliums, die denen der Restwiderstände sehr nahe kommen, auf, so bekommt man durch Extrapolation auf den Restwiderstand Null den idealen Wert $\frac{\varrho}{\varrho_{273}} = 0{,}00042$ (statt 0,00044) bei 20,3. Für tiefere Temperaturen können bei Pt noch keine sehr genauen Werte berechnet werden.

Bei Pb, Cu und W kennt man freilich nicht die Restwiderstände der reinsten untersuchten Proben (bei Pb, weil das Metall schon bei $\frac{T}{\Theta} = 0{,}082$ supraleitend wird, bei den übrigen, weil keine geeigneten Messungen vorliegen), und die in der Tabelle und der Figur eingetragenen Werte sind deshalb als obere Grenzwerte zu betrachten. Auch als solche sind sie uns aber von großem Nutzen, besonders die Werte für Cu und W, die sehr kleine Werte von T/Θ repräsentieren.

Man erkennt aus der Figur, daß die Formeln von Houston oder Frenkel und Mirolubow oder Bloch nicht geeignet sind, die Temperaturabhängigkeit der reinen Metalle zu beschreiben. Auch bei der Formel von Grüneisen ist bei den tiefsten Temperaturen eine systematische Abweichung nach unten nicht ausgeschlossen. Hierüber können aber erst weitere Messungen an sehr reinen Metallkristallen mit großem Θ im schwerzugänglichen Temperaturgebiet zwischen den Helium- und Wasserstofftemperaturen endgültig entscheiden.

3. Da Frenkel und Mirolubow einerseits, Bloch andererseits auf verschiedenen Wegen zum T^3-Gesetz gelangen, und da auch Houston, wie Bloch bemerkt, mit der Wallerschen Formel für die Wärmestreustrahlung statt der Debyeschen zu demselben Gesetz hätte gelangen sollen, kann man vielleicht die Proportionalität des Widerstandes mit der dritten Potenz der absoluten Temperatur bei den tiefsten Temperaturen bis auf weiteres als das Ergebnis der Theorie ansehen. Es ist dann von Interesse, zu bemerken, daß die Abweichung zwischen Theorie und Wirklichkeit, den Widerstand ϱ betreffend, von ganz derselben Art ist wie betreffs der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Größe $\lambda\varrho/T$. Die Theorie von Sommerfeld fordert einen konstanten Wert dieser Größe ($= 2{,}44 \cdot 10^{-8}$ Volt^2/Grad^2), während in Wirklichkeit die reinen Metalle bei tiefen Temperaturen kleinere Werte aufweisen, und erst im Grenzfall

hoher Temperatur eine Annäherung an den Wert von Sommerfeld vorhanden ist.

Freilich sollte die Theorie, soweit aus den heutigen Meßresultaten geschlossen werden kann, gleichzeitig aus beiden Schwierigkeiten durch die Annahme von Grüneisen* gerettet werden, daß neben der elektrischen Leitung durch das Elektronengas noch eine zweite, außerhalb der Theorie stehende Leitfähigkeit bei den tiefen Temperaturen hinzutreten müßte. In der Tat würden diejenigen theoretischen Widerstandswerte ϱ' die aus den für reinste Metalle vorliegenden Werten der Wärmeleitfähigkeit λ gemäß der Formel von Sommerfeld

$$\frac{\lambda \varrho'}{T} = 2{,}44 \cdot 10^{-8}$$

berechnet werden können, der Kurve von Frenkel und Mirolubow in der Fig. 1 nahekommen, und dem T^3-Gesetz gehorchen können.

Es muß aber als wesentlich hervorgehoben werden, daß für Grüneisens Annahme einer Doppelheit der elektrischen Leitung noch kein anderer Grund gefunden worden ist als der, daß sie die Theorie von Sommerfeld aus diesen Schwierigkeiten retten sollte. Rein phänomenologisch tritt die angenommene Doppelheit gar nicht in die Erscheinung, vielmehr zeigt sich die Elektrizitätsleitung bei den reinen Metallen, wie auch die Fig. 1 zu lehren scheint, jedenfalls in ihrer Abhängigkeit von T und Θ als eine sehr einheitliche Tatsache. Es ist zurzeit durchaus wahrscheinlicher, daß in der Theorie selbst nicht zutreffende Annahmen vorhanden sind.

---

* E. Grüneisen, ZS. f. Phys. **51**, 652, 1928.

Polarisationserscheinungen bei der stufenweisen Anregung der Fluoreszenz von Quecksilberdampf.

Von **W. Hanle** und **E. F. Richter** in Halle a. d. S.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1929.)

Die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes bei polarisierter stufenweiser Anregung mit den Linien 2537 und 4047 unter Stickstoffzusatz wird untersucht und die dabei auftretenden Polarisationseffekte und Intensitätsverschiebungen der Fluoreszenzlinien 5461, 4358 und 4047 werden beschrieben und erklärt. Einige wichtige Folgerungen und weitere Untersuchungsmöglichkeiten werden diskutiert.

Bestrahlt man Quecksilberdampf mit Licht der Resonanzlinie 2537, so werden die Atome vom Grundzustand in den angeregten $2\,^3P_1$-Zustand gebracht, der durch Stickstoffzusatz in den $2\,^3P_0$-Zustand überführt werden kann (Fig. 1). Letzterer ist metastabil. Die Atome können nur bei einem zweiten Stoß ihre Energie verlieren oder durch weitere Absorption in einen höheren Zustand gebracht werden. Durch Einstrahlung etwa der Linie 4047 erreichen sie das $2\,^3S_1$-Niveau. Beim Rücksprung emittieren sie dann eine der drei Linien 4047, 4358 oder 5461. Die durch gleichzeitige Einstrahlung von 2537 und 4047 bei Stickstoffzusatz beobachtete Fluoreszenz von Quecksilberdampf sieht blaugrün aus infolge der Überlagerung der grünen Linie 5461 und der blauen Linie 4358. (4047 ist für das Auge unsichtbar.)

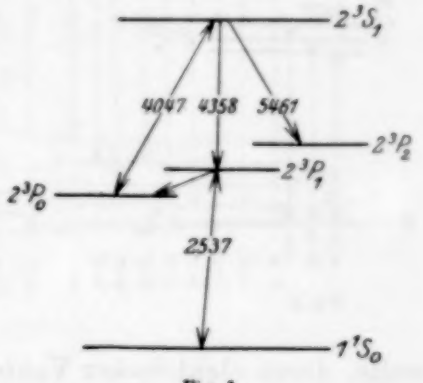


Fig. 1.

Der Ausgangspunkt für die folgenden Überlegungen bildet die Beobachtung des einen von uns (Richter), daß beim Einschalten eines Kalkspats zwischen erregender Lichtquelle und Fluoreszenzgefäß der durch das eine Kalkspatbild hervorgebrachte Fluoreszenzkegel grün, der andere blau leuchtete. Im ersten Falle lag der elektrische Vektor des anregenden Lichtes senkrecht, im zweiten parallel zur Beobachtungsrichtung.

Man kann diese Beobachtungen als einfache Polarisationseffekte deuten. Um dies zu verstehen, wollen wir zunächst die Polarisationserscheinungen bei der einfachen Resonanzfluoreszenz betrachten * und dies

* Siehe W. Hanle, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 4, 214, 1925.

auf die kompliziertere Fluoreszenz bei stufenweiser Anregung übertragen. Zum Beispiel ist die Resonanzfluoreszenz der Linie 2537 von Quecksilber bei polarisierter Anregung selbst nahezu vollständig polarisiert. Klassisch ergibt sich dies ohne weiteres aus dem Verhalten eines gewöhnlichen isotropen Oszillators gegenüber einer polarisierten Lichtwelle. Quantentheoretisch können wir die Polarisationserscheinungen nicht ohne weiteres erklären. Wir müssen vielmehr nach Bohr und Heisenberg in Richtung des elektrischen Vektors des anregenden Lichtes ein magnetisches Hilfsfeld gelegt denken, durch das ein klassischer Oszillator nicht beeinflußt und die Polarisation auch nach experimentellem Befund nicht geändert wird. In einem Magnetfeld spalten die Niveaus nach dem Zeemaneffektschema auf, und zwar das obere Niveau ($2\,^3P_1$) in drei Teilniveaus, das untere $2\,^1S_0$ bleibt einfach (Fig. 2). Eingestrahlt wird nach Annahme eine Licht-

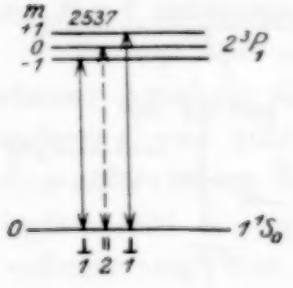


Fig. 2.

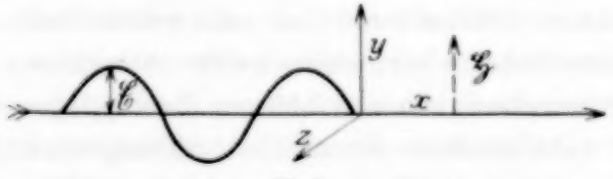


Fig. 3.

welle, deren elektrischer Vektor $\mathfrak{E}$ parallel zum Felde $\mathfrak{H}$ schwingt (Fig. 3). Es wird also nur die π-Komponente angeregt und das mittlere Aufspaltungsniveau erreicht. Das Fluoreszenzlicht enthält dann ebenfalls nur die π-Komponente, ist also vollständig parallel zum Felde oder, was dasselbe ist, parallel zum elektrischen Vektor des anregenden Lichtes polarisiert.

Wir wenden diese schon bekannten Überlegungen auf die stufenweise Anregung bei Stickstoffzusatz an. Fig. 4 gibt das vollständige Aufspaltungsbild der uns hier interessierenden Niveaus. Die Zahlen bedeuten die Intensitäten der möglichen Übergänge. Für die Betrachtung der Polarisation spielt der erste Teil der Anregung, die Absorption von 2537 und die Umwandlung des zuerst erreichten $2\,^3P_1$-Zustandes in den $2\,^3P_0$-Zustand, keine Rolle, denn der $2\,^3P_0$-Zustand spaltet magnetisch nicht auf. Es kommt also nicht darauf an, auf welchem Wege die Atome in diesen Zustand gelangen. Dagegen spaltet der $2\,^3S_1$-Zustand, zu dem die weitere Absorption von 4047 führt, dreifach auf. Ist nun 4047 parallel zum Felde polarisiert, so wird nach dem Termschema das mittlere Niveau

erreicht. Ohne äußeres Feld denken wir uns wiederum ein Hilfsfeld parallel zum elektrischen Vektor des anregenden Lichtes, es wird also bei polarisierter Einstrahlung ohne Feld auch nur das mittlere Niveau erreicht. Für die darauf folgende Ausstrahlung kommen auch nur diejenigen Übergänge in Betracht, die von diesem mittleren Niveau zu den magnetischen Aufspaltungsniveaus der drei $2\,^3P$-Zustände führen (siehe Fig. 4):

1. 4047. Die Ausstrahlung besteht aus der π-Komponente (*b*). Vollständige Polarisation (entsprechend 2537).

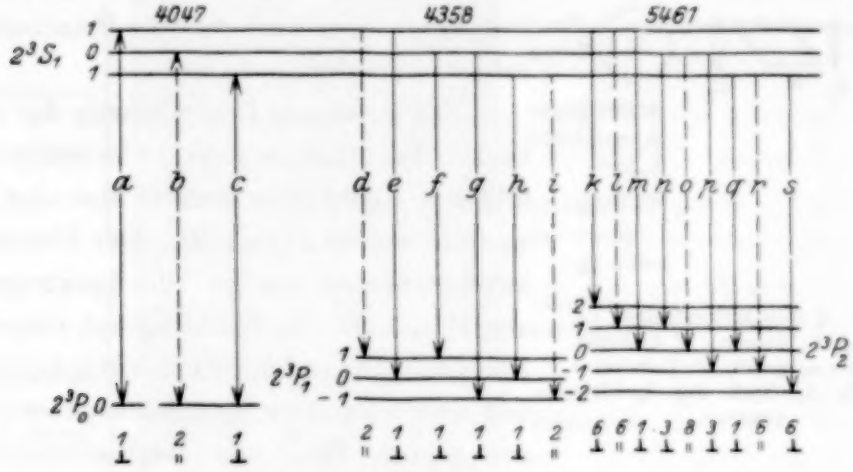


Fig. 4.

2. 4358. Die Ausstrahlung besteht aus zwei σ-Komponenten (*f* und *g*; die mittlere π-Komponente fehlt). Vollständige Polarisation, jedoch senkrecht zu 4047.

3. 5461. Die Ausstrahlung besteht aus einer π-Komponente (*o*) und zwei σ-Komponenten (*n* und *p*). Die π-Komponente überwiegt an Intensität. 14 % Polarisation in der gleichen Richtung wie 4047 und senkrecht zu 4358.

In Richtung des elektrischen Vektors kommen die π-Komponenten nicht zur Beobachtung, die σ-Komponenten dagegen mit maximaler Intensität. 4047 erscheint infolgedessen überhaupt nicht, 4358 wird sehr stark und 5461 schwach. Beobachtet man hingegen senkrecht zum elektrischen Vektor, so wird 4047 stark, 4358 mäßig und 5461 mittelstark. Im ersten Falle wird das Fluoreszenzlicht blau (4358), im zweiten Falle grün (5461), genau wie es die Beobachtung ergeben hat.

Die Erscheinung ist, wie die Fluoreszenz bei stufenweiser Anregung überhaupt, etwas lichtschwach, doch kann man bei Benutzung der in der

Literatur angegebenen Vorsichtsmaßregel den Farbunterschied der beiden Kalkspatbilder erkennen und verhältnismäßig leicht demonstrieren. Bildet man die beiden Bilder auf dem Spalt eines Spektrographen ab, so kann man die Intensitätsverschiebung der Linien im Spektrum direkt sehen. Auch die Einwirkung eines Magnetfeldes läßt sich sehr schön demonstrieren: durch geeignete Stellung eines Hufeisenmagnets läßt sich die Farbe der beiden Bilder umkehren oder gleichmachen. Setzt man einen Nicol zwischen Fluoreszenzgefäß und Spektrograph, so sieht man beim Drehen des Nicols, daß das Fluoreszenzlicht so polarisiert ist, wie es die oben entwickelte Theorie gibt. Durch einen Hufeisenmagnet kann man die Polarisation — nahezu — beliebig ändern.

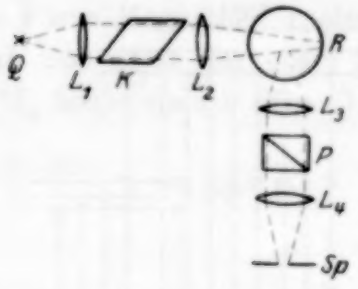


Fig. 5. Q Quecksilberlampe, L_1, L_2, L_3, L_4 Linsen, K Kalkspat, R Resonanzgefäß, P Polarisator (Nicol), Sp Spalt des Spektrographen.

Zur genaueren Untersuchung der magnetischen Beeinflussung der Polarisation wurde folgende Anordnung benutzt: das eine Kalkspatbild wurde abgedeckt. Der Fluoreszenzkegel wurde auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Ein im Spektrograph eingebautes Rochonprisma zerlegte das Licht in horizontale und vertikale Schwingungskomponente. Aus der großen Zahl von Beobachtungen und photographischen Aufnahmen sollen hier einige instruktive Beispiele angeführt und gleichzeitig an Hand des Termschemas erläutert werden. Die erregende Lichtwelle kommt aus der x-Richtung (Fig. 3) und ist in der xy-Ebene polarisiert (E parallel y). Das hier angeführte Photogramm (Fig. 6) gibt einen Vergleich der Linien 4047 und 4358. Die grüne Linie 5461 ist hier unterbelichtet. Die Polarisation im Original war etwa gleichstark, wie in der Kopie. Die Aufnahmen 1 bis 3 wurden in der z-Richtung (siehe Fig. 3) gemacht.

1. Ohne Feld: 4047 ist stark in der yz-Ebene polarisiert. 4358 ist stark in der xz-Ebene polarisiert. Theoretisch wurde dies schon oben erläutert.

2. Magnetfeld in y-Richtung; also parallel E: experimentell wie theoretisch keine Änderung.

3. Magnetfeld in z-Richtung: alle drei Linien sind unpolarisiert. Hier schwingt der Vektor des anregenden Lichtes senkrecht zum Felde. Es werden die äußeren Aufspaltungsniveaus erreicht. 4047 besteht dann aus links und rechts zirkular polarisierten nicht interferenzfähigen Komponenten, 4358 ebenfalls aus zirkularen Komponenten und zwei linearen

Komponenten, die jedoch in der z-Richtung nicht beobachtet werden, und auch für 5461 folgt aus dem Termschema keine Polarisation.

Die Aufnahmen 4 bis 6 wurden in der y-Richtung gemacht.

4. Ohne Feld: alle drei Linien sind unpolarisiert. Dasselbe gilt für

5. Aufnahme: Feld parallel y-Richtung. Die Linie 4047 kann theoretisch überhaupt nicht beobachtet werden, da sie in Richtung der Beobachtung polarisiert ist, die anderen Linien bestehen wieder aus links und rechts zirkular polarisierten Komponenten.

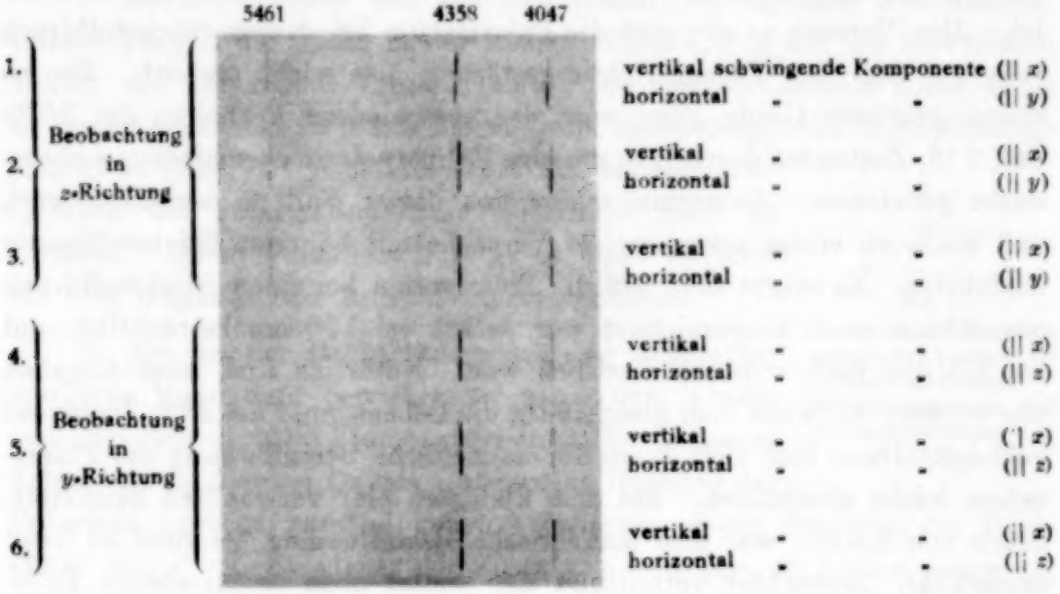


Fig. 6.

6. Magnetfeld in z-Richtung: Die Linie 4047 ist stark in der xy-Ebene polarisiert, 4358 etwas weniger stark in der zy-Ebene und 5461 schwach in der xy-Ebene. Nach dem Termschema werden die äußeren Aufspaltungsniveaus von $2\,^3S_1$ angeregt. 4047 besteht dann aus zwei zirkularen Komponenten (a und c), die in der Ebene der Zirkulation eine linearpolarisierte Welle ausstrahlen. 4358 besteht aus zwei linearen Komponenten (d und i) und zwei zirkularen Komponenten (e und h), wobei die lineare Schwingung in der zy-Ebene überwiegt. 5461 besteht aus sechs Komponenten (k, l, m, q, r und s). Unter Berücksichtigung der Intensitäten ergibt dies 8 % Polarisation in der xy-Ebene.

Eine ausführliche Darstellung soll in der Dissertation von Richter erscheinen. Betont sei nur, daß alle bisher untersuchten Möglichkeiten theoretisch klar sind. Darüber hinaus möchten wir aus unseren Überlegungen und den Experimenten folgende Schlüsse ziehen.

1. Die hier beschriebenen Versuche wurden bei einem Stickstoffdruck von 1,5 mm ausgeführt. Ohne Stickstoff war die Helligkeit der Fluoreszenz um eine Größenordnung geringer. Es müssen also bei Stickstoffzusatz verhältnismäßig viel Atome im $2\,^3P_1$-Zustand gestört worden sein. Der Eingriff besteht hier in der Umwandlung dieses Zustandes in den $2\,^3P_0$-Zustand. Man könnte zunächst vermuten, daß der $2\,^3S_1$-Zustand bei diesem Drucke auch schon stark beeinflußt wird, insbesondere was die durch polarisierte Einstrahlung gegebene Vorzugsrichtung der Atome in diesem Zustand anbelangt, welche meist sehr empfindlich gegen Stöße ist. Der Versuch zeigte, daß die Polarisation bei diesem Stickstoffdruck sehr gut ist, eine Vorzugsrichtungsstörung also nicht eintritt. Bis zu einem gewissen Grade kann man das verschiedene Verhalten des $2\,^3P_1$- und $2\,^3S_1$-Zustandes durch ihre um eine Zehnerpotenz verschiedene Lebensdauer verstehen. Immerhin schien uns dieser Fall so bemerkenswert, daß wir noch einige orientierende Versuche mit höherem Stickstoffzusatz ausführten. Es zeigte sich, daß die Polarisation bei einem Stickstoffdruck von 85 mm noch ausgezeichnet war, selbst bei 120 mm beträchtlich und bei 170 mm noch schwach merklich war. Natürlich sind diese Angaben nur verwertbar, wenn man gleichzeitig die Lebensdauer des $2\,^3S_1$-Zustandes verfolgt. Diese läßt sich durch die magnetische Beeinflussung der Polarisation leicht abschätzen. Bei dem kleinsten hier verwandten Stickstoffdruck von 1,5 mm war eine magnetische Beeinflussung bei rund 25 Gauß bemerkbar, beobachtet vermittelst des weiter oben beschriebenen Farbumschlages der beiden Kalkspatbilder. Dies entspricht einer Lebensdauer von rund 10^{-8} sec. Da die Zahl der Zusammenstöße des angeregten Quecksilberatoms mit Stickstoffatomen bei diesem niedrigen Druck sehr klein ist ($0{,}3 \cdot 10^8$ pro sec), können wir annehmen, daß 10^{-8} sec auch die Lebensdauer des ungestörten $2\,^3S_1$-Zustandes ist, wie man sie ohne Stickstoffzusatz bestimmen würde. Bei einem Stickstoffdruck von 18 mm waren 100 Gauß erforderlich, um die gleiche Polarisationsänderung zu erzielen, wie durch 25 Gauß bei 1,5 mm Stickstoff. Dies entspricht einer geänderten Lebensdauer des $2\,^3S_1$-Zustandes von $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec. Bei 65 mm waren es 350 Gauß entsprechend einer Lebensdauer von $0{,}7 \cdot 10^{-9}$ sec. Bei 120 mm konnte bei der zur Verfügung stehenden höchsten Feldstärke von 350 Gauß keine Polarisationsänderung mehr festgestellt werden, die Lebensdauer beträgt also bei diesem Drucke weniger als $0{,}7 \cdot 10^{-9}$ sec. Wir können diese Werte benutzen, um die Zahl der auslöschenden Stöße zu berechnen. Beispielsweise wurde bei 65 mm Stickstoff die Lebensdauer auf etwa $^1/_{14}$ reduziert. Die Gesamtzahl der innerhalb 10^{-8} sec

stattfindenden Stöße der angeregten Quecksilberatome mit Stickstoffatomen beträgt rund 14, wenn man für den Radius eines Quecksilberatoms, das sich im $2\,^3S_1$-Zustand befindet, den 3,4-fachen gaskinetischen Radius ansetzt, also den gleichen Radius, den Stuart für ein Atom im $2\,^3P_1$-Zustand bestimmt hat. Die Zahl der auslöschenden Stöße beträgt also rund 13. Die Polarisation bei diesem Stickstoffdruck von 65 mm war, wie oben betont, noch ausgezeichnet. Das besagt, daß der restliche nicht auslöschende Stoß gleichzeitig auch nicht depolarisierend wirkt.

2. Im allgemeinen war bei den bisher vorliegenden Fluoreszenzuntersuchungen das Licht in der Ebene polarisiert, in der der elektrische Vektor des anregenden Lichtes liegt. Die hier beobachtete Linie 4358 ist immer senkrecht zu dieser Ebene (teils vollständig, teils unvollständig) polarisiert (Fig. 7). Klassisch wäre ein solches Umspringen der Polarisationsebene überhaupt nicht zu erklären. Quantentheoretisch folgt es ohne weiteres aus dem magnetischen Aufspaltungstermschema.

Fig. 7.
Elektrischer Vektor des anregenden Lichtes und dazu senkrechte Schwingungsebene des Fluoreszenzlichtes von 4358.

3. Ein in der Beobachtungsrichtung angelegtes stärkeres Magnetfeld bewirkte bei allen drei Linien eine Depolarisation des Fluoreszenzlichtes. Bei kleinerer Feldstärke muß dieser Depolarisation eine Drehung der Polarisationsebene parallel gehen. Zwischen dieser Drehung, der Feldstärke und der Lebensdauer des Zustandes, von dem die Linien ausgehen, also hier des $2\,^3S_1$-Zustandes, besteht eine einfache Beziehung, die erlaubt, die Lebensdauer sehr genau zu bestimmen.

4. Bei polarisierter Einstrahlung war das Intensitätsverhältnis der von einem Term ausgehenden Linien 4047, 4358 und 5461 von der Beobachtungsrichtung, von äußeren Feldern und von der Nicolstellung abhängig; z. B. erscheint bei Beobachtung in Richtung des elektrischen Vektors des eingestrahlten Lichtes die Linie 4047 überhaupt nicht, während 4358 sehr stark ist. Aber auch ohne Kalkspat, bei Einstrahlung von natürlichem Licht, ist die Fluoreszenzstrahlung stark polarisiert und ändert sich infolgedessen das Intensitätsverhältnis der drei Linien ganz mit den Versuchsbedingungen. Betrachtet man die Fluoreszenzstrahlung bei unpolarisierter Anregung durch ein Nicol, so ist die vertikale Schwingung (in der yz-Ebene) grün, die horizontale (in der xz-Ebene) blau. Mit einem Hufeisenmagnet läßt sich die blaue Farbe in Grün umwandeln. Erhöht man den Stickstoffdruck stark, so tritt allmähliche Depolarisation und damit wieder eine Veränderung des Intensitätsverhältnisses der

drei Linien ein. Mit dieser Verschiebung hat man bei den jetzt interessierenden Intensitätsmessungen bei Fluoreszenzanregung zu rechnen.

5. Die hier beschriebenen Versuche beziehen sich auf die stufenweise Anregung des Quecksilberdampfes speziell mit 2537 und 4047 unter Stickstoffzusatz. Erregt man mit 2967 statt mit 4047, so erreicht man den $3\,^3D_1$-Term, der elektrisch sehr leicht beeinflußbar ist, wie Terenin gezeigt hat. Noch strittige Fragen betreffend Polarisationserscheinung in elektrischen Feldern können dann eine Beantwortung finden. Endlich ist eine Untersuchung der Polarisationserscheinungen bei stufenweiser Anregung ohne Stickstoffzusatz durch 2537 und 4358 von Richter geplant.

6. Die oben benutzte Theorie gibt beispielsweise für 4047 100 % Polarisation. Die beobachtete Polarisation ist nicht vollständig. Wir schreiben dies dem Einfluß der Feinstruktur zu. Für den speziellen Fall der Resonanzfluoreszenz von 2537, wo ein theoretischer Polarisationsgrad von 100 % dem experimentell bestimmten von 80 % gegenüber steht, ist dies von Mc Nair* gezeigt worden. Ähnliche „unvollständige" Polarisation findet man auch bei den anderen polarisierten Lichtquellen, beim Elektronenstoß und Kanalstrahlleuchten. Bei diesem wirken zwei Einflüsse depolarisierend, 1. der Stoß selbst, 2. die Feinstruktur. Den Feinstruktureinfluß können wir durch Fluoreszenzuntersuchungen bestimmen und damit den Stoßeinfluß isolieren.

Herrn Prof. Hoffmann danken wir für die freundliche Überlassung der Hilfsmittel des Instituts. Die hier benutzten Quarzapparate waren uns für eine frühere Arbeit von der Notgemeinschaft bewilligt worden. Der Hilgerspektrograph, mit dem die Aufnahmen gemacht wurden, war von der Helmholtzgesellschaft zur Verfügung gestellt worden, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

Halle a. S., Physikalisches Institut, März 1929.

* Mc Nair, Phys. Rev. **31**, 180, 1928.

Über Polarisation bei Neon-Elektronenstoßleuchten und Neon-Kanalstrahlleuchten.

Von **W. Hanle** in Halle und **B. Quarder** in Stuttgart*.

Mit 2 Abbildungen. — (Eingegangen am 19. März 1929.)

Das von einem Elektronenstrahl in Neon von niedrigem Druck hervorgerufene Leuchten wird auf seine Polarisation untersucht. Die meisten Linien zeigen eine partielle Polarisation, teils parallel, teils senkrecht zum Elektronenstrahl. Der Polarisationsgrad sinkt mit zunehmender Voltgeschwindigkeit der stoßenden Elektronen. Das Optimum liegt bei etwa 20 bis 25 Volt. Die Ergebnisse werden mit den für Quecksilber gefundenen Werten verglichen und zeigen im wesentlichen Übereinstimmung zwischen analogen Linien. Durch eine abgeänderte Schaltung werden im gleichen Rohre langsame Neon-Kanalstrahlen erzeugt und ihr Leuchten auf Polarisation untersucht. Den Schluß bildet die Beschreibung einer Beeinflussung der Intensität des Quecksilbertripletts gegenüber den anderen Quecksilber- und Neonlinien durch ein schwaches Magnetfeld.

Die Polarisation beim Elektronenstoßleuchten ist in den letzten Jahren verschiedentlich untersucht worden, ohne daß bisher eine befriedigende theoretische Erklärung hätte gegeben werden können. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Kanalstrahlleuchten. Teilweise steht der experimentelle Befund in ausgesprochenem Gegensatz zur Theorie, oder aber es werden mehr oder minder plausible Hilfshypothesen herangezogen, die aber dem Tatsachenmaterial nicht in allen Punkten gerecht werden. Die meisten Untersuchungen erstrecken sich auf Quecksilber**.

Zweck dieser Veröffentlichung ist es, weiteres experimentelles Material zu dem augenblicklichen Stand der Untersuchungen zu liefern, ohne jedoch zur Frage der Deutung Stellung zu nehmen, da das Material unseres Erachtens hierzu noch nicht ausreicht, ja stellenweise noch im Widerspruch miteinander steht. Besondere Berücksichtigung fand die Darstellung der Versuchsbedingungen, um vielleicht so zu einer kritischen Wertung der bisher im ganzen vorliegenden Ergebnisse zu gelangen. Wenn die Annahme berechtigt ist, daß die experimentellen Bedingungen für den Elektronenstrahl bei sämtlichen Beobachtungen etwa die gleichen waren, so

---

* Vorgetragen auf der Gauversammlung der Württembergischen Physikalischen Gesellschaft am 20. Juli 1928 in Stuttgart. Vgl. Verh. d. D. Physik. Ges. (3) **9**, 44—47, 1928.

** A. Ellet, P. D. Foote und F. L. Mohler, Phys. Rev. (2) **27**, 31, 1926; H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 642, 1926; B. Quarder, ZS. f. Phys. **41**, 674, 1927; J. A. Eldridge und H. F. Olson, Phys. Rev. (2) **28**, 1151, 1926; H. W. B. Skinner und E. T. S. Appleyard, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 224, 1928.

kann die Diskrepanz der Ergebnisse nur auf der optischen Anordnung beruhen. Dem optischen Teile der Versuchsanordnung wurde daher besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Versuchsanordnung. Um Polarisationsgrade im Spektrum zu messen, kombiniert man gewöhnlich einen Kalkspat oder ein anderes Doppelsichtprisma, das horizontale und vertikale Schwingungskomponenten trennt, mit einem Spektralapparat. Ist letzteres ein Prismenspektrograph, so wird die horizontale und vertikale Komponente verschieden stark durch Reflexion geschwächt und ihr Intensitätsverhältnis und damit der Polarisationsgrad gefälscht. Man muß also dafür sorgen, daß die horizontale und vertikale Schwingungskomponente nach ihrer Trennung durch das Doppelsichtprisma depolarisiert werden, ehe sie durch das Prisma des Spektralapparats gehen. Diese Depolarisation kann durch eine senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzlinse geschehen. Doch wird die Depolarisation dabei nicht vollständig. Man verwendet daher zweckmäßig als Doppelsichtprisma ein Rochonprisma in geeigneter Stellung. Dieses besteht bekanntlich aus zwei Quarzkeilen, die so geschnitten und zusammengefügt sind, daß das Licht in dem einen Keil parallel zur Kristallachse läuft, also eine Drehung der Polarisationsebene erfährt, während es den anderen Keil senkrecht zur Achse durchsetzt und dabei eine Doppelbrechung erleidet. Läßt man einen unpolarisierten Lichtstrahl zunächst durch den drehenden und dann durch den doppelbrechenden Teil gehen, so spaltet er in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen auf. Diese Anordnung dient zur Erzeugung von polarisiertem Licht aus ursprünglich unpolarisiertem. Will man hingegen einen etwa teilweise polarisierten Strahl in seine beiden senkrecht zueinander polarisierten Komponenten zerlegen, so läßt man ihn zuerst durch den doppelbrechenden und dann durch den drehenden Keil gehen. Auf diese Weise werden zunächst die zueinander senkrecht schwingenden Komponenten des einfallenden Strahles räumlich getrennt. In dem drehenden Keil erfahren beide Teile eine Drehung der Polarisationsebene. Diese Drehung ist jedoch nicht über den Querschnitt konstant, sondern variiert zwischen 0^0 und einem Winkel, der von der Länge und Dicke des Keiles abhängt. Bei einem Kristall von 40 mm Länge und quadratischem Querschnitt variiert die Drehung zwischen 0^0 und $7 \cdot \pi/2$ für die Wellenlänge 7000 Å.-E., $9 \cdot \pi/2$ für 5000 Å.-E. und $22 \cdot \pi/2$ für 4000 Å.-E. und wird im Ultravioletten noch größer. Durchsetzt das einfallende Licht den ganzen Querschnitt, so mittelt sich die ursprüngliche Lage der Polarisationsebenen der beiden Schwingungskomponenten heraus,

und beide verlassen unpolarisiert den Kristall, werden beim Durchgang durch das Prisma des Spektralapparates in gleicher Weise geschwächt. Das ursprüngliche Intensitätsverhältnis bleibt also erhalten. Die Depolarisation ist um so vollständiger, je dicker und länger der Keil ist. In dem hier angeführten Beispiel ist sie für alle in Betracht kommenden Wellenlängen sehr gut.

Der optische Teil der hier benutzten Apparatur bestand im wesentlichen aus einem Glasspektrographen von Fuess, bei dem nach Vertauschung von Kollimatorrohr und Kamera an der für eine Lummerplatte vorgesehenen Stelle ein Quarz-Rochonprisma mit Kanadabalsamkittung in den Strahlengang eingeschaltet war.

Zur Untersuchung kamen vier verschiedene Rohre, von denen drei mit Nickelelektroden und eines mit Kupferelektroden versehen war. Die Rohre hatten eine Gesamtlänge von etwa 60 cm, der eigentliche Stoßraum befand sich in einem kugelförmig erweiterten Ende, während der lange Schaft für das bei mehrmaliger Verwendung zur Erneuerung der Oxydkathode notwendige Aufschneiden der Rohre vorbehalten war. Nach mehrstündigem Ausheizen bei 400° im Vakuum wurden die Rohre mit spektralreinem Neon gefüllt. Der Druck wurde so gewählt, daß sich ein scharf begrenzter leuchtender Elektronenstrahl ausbilden konnte. Um die störenden Raumladungen im Stoßraum zu beseitigen, wurde nach dem Füllen der Rohre vor dem Abschmelzen von der Pumpe nach dem Vorgang von G. Hertz ein Quecksilbertröpfchen hineindestilliert. Die infolge der kleinen Ionisierungsspannung des Quecksilberatoms schon bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten entstehenden Quecksilberionen heben die Raumladungen größtenteils auf. Die Elektronenstoßrohre enthielten Äquipotentialoxydkathoden und zwei bis drei Anoden mit je einem engen Loche zum Durchtritt der Elektronen (Fig. 1). Zur Erhöhung der Elektronenausbeute wurde zwischen Kathode und erster Anode eine beschleunigende Spannung von etwa 60 Volt angelegt und die Elektronen dann durch Anlegen einer entsprechenden Gegenspannung zwischen erster und zweiter Anode auf die jeweils gewünschte Geschwindigkeit abgebremst. Bei der geringen Anregungswahrscheinlichkeit war die Intensität des Leuchtens ziemlich schwach. Die Belichtungszeiten schwankten je

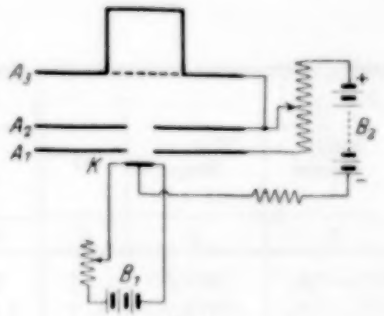


Fig. 1.

K Oxydkathode, A_3 Auffangsplatte,
A_1 1. Anode, B_1 Heizbatterie,
A_2 2. Anode, B_2 Anodenbatterie.

nach der angeregten Spannung und der Güte der Rohre zwischen einer und 40 Stunden für die einzelne Aufnahme.

Wie beim Quecksilber zeigt sich bei zunehmender Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen eine deutliche Abnahme des Polarisationsgrades. Das Optimum für die meisten Linien liegt in der Gegend von 20 bis 25 Volt und nimmt mit größerer Geschwindigkeit merklich ab. Die Beobachtungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt*. Spalte 1 enthält die Serienformel nach Hund, Spalte 2 die Wellenlängen in Å.-E., Spalte 3 die Änderung der inneren Quantenzahl bei der Emission der betreffenden Linie, in Spalte 4 sind die Beobachtungsergebnisse zusammengestellt; Π ist die Polarisation, definiert durch $\Pi = \frac{|J_{\parallel} - J_{\perp}|}{J_{\parallel} + J_{\perp}}$, hierbei bedeuten w wenig, m mittel, st stark polarisiert. In Spalte 5 bis 7 ist ein Vergleich mit den entsprechenden Werten analoger Quecksilberlinien gezogen. In den Fällen, in denen die entsprechenden Hg-Linien etwas

Tabelle 1.

Serienformel	Wellenlänge	Δj	Elektronenstoß				Kanalstrahl
			Π	Hg-Analogon			Π
				$Q_{beob.}$	$S_{beob.}$	$S_{ber.}$	
1	2	3	4	5	6	7	8
$^3P_2—^3S_1$	7032,65	− 1	0	∥ 7	0	∥ 14	—
$^1P_1—^3P_2$	6929,78	+ 1	∥ st	∥ 45	∥ 33	∥ 60 *(PD)*	—
$^1P_1—^3D_1$	6717,22	0	∥ m	—	—	—	∥ m
$^1P_1—^3D_2$	6678,50	+ 1	∥ st	∥ 45	∥ 30	∥ 60	∥ m
$^1P_1—^3P_1$	6599,18	0	∥ w	—	—	—	∥ m
$^3P_0—^1P_1$	6533,08	+ 1	0	—	—	—	⊥ m
$^3P_1—^1D_2$	6506,69	+ 1	∥ st	∥ 40	∥ 30	∥ 60	∥ st
$^3P_2—^3D_3$	6402,43	+ 1	∥ m	∥ 15	∥ 20	∥ 50	∥ ?
$^1P_1—^3P_1$	6383,14	0	0	—	—	—	∥ st
$^3P_2—^1D_2$	6334,65	0	⊥ st	⊥ 45	⊥ 40	⊥ 100	∥ ?
$^3P_1—^3P_2$	6404,97	+ 1	∥ m	∥ 33	∥ 30	∥ 60 *(PD)*	—
$^3P_0—^3D_0$	6266,69	+ 1	0	∥ 33	∥ 20	∥ 100	⊥ st
$^3P_2—^1P_1$	6217,44	− 1	?	—	—	—	—
$^3P_0—^3P_1$	6163,73	+ 1	0	∥ 33	∥ 20	∥ 100 *(PD)*	⊥ st
$^3P_2—^3P_2$	6143,31	0	⊥ st	—	⊥ 35	⊥ 100 *(PD)*	⊥ m
$^3P_1—^3D_2$	6096,36	+ 1	∥ m	∥ 33	∥ 30	∥ 60	∥ m
$^3P_1—^1S_0$	6074,51	− 1	0	∥ 10	0	0	⊥ m
$^3P_2—^3P_1$	6030,20	− 1	0	∥ 7	0	∥ 14 *(PS)*	—
$^3P_2—^3D_1$	5975,76	− 1	0	∥ 7	0	∥ 14 *(PS)*	0
$^3P_2—^3D_2$	5945,02	0	⊥ st	—	⊥ 35	⊥ 100	⊥ m
$^3P_2—^3P_1$	5882,06	− 1	0	∥ 7	0	∥ 14 *(PS)*	⊥ w
$^1P_1—^3P_0$	5852,62	− 1	?	—	—	—	∥ m

* Die nach Abschluß dieser Arbeit von Steiner (ZS. f. Phys. **52**, 516, 1928) veröffentlichten Werte für Neon decken sich nicht in allen Punkten mit den hier gewonnenen Ergebnissen.

anderen Kombinationen entnommen sind, sind sie in Spalte 7 in Klammern vermerkt. Spalte 5 enthält die Beobachtungsergebnisse von Quarder, Spalte 6 die Ergebnisse von Skinner, Spalte 7 die von Skinner berechneten Werte.

Neon-Kanalstrahlen. Wie in der Einleitung betont, ist auch die Polarisation beim Kanalstrahlleuchten ganz ungeklärt. Ein Vergleich mit der Polarisation beim Elektronenstoßleuchten ist schon deshalb schwierig, weil man bei der gewöhnlichen Anordnung nur Kanalstrahlen hoher Geschwindigkeit oberhalb von 1000 Volt bei genügender Intensität erzeugen kann. Man weiß nun aber, daß beim Elektronenstoßleuchten das für die Polarisation günstige Gebiet gerade bei kleinen Geschwindigkeiten liegt und daß sogar bei einigen Linien bei großer Elektronengeschwindigkeit die Polarisation umschlägt. Es scheint also, zumal wir den Mechanismus der gesamten hier in Frage kommenden Polarisationserscheinungen noch nicht kennen, wünschenswert, auch Kanalstrahlen kleiner Geschwindigkeit von der Größenordnung 100 Volt zu erzeugen. Dies gelang durch entsprechende Schaltung der Elektroden *. Zunächst wurden die Elektronen der Glühkathode wieder auf 60 Volt beschleunigt. Die von ihnen gebildeten Neon-Ionen wurden durch ein Gegenfeld, das die Elektronen zurücktrieb, die Ionen jedoch beschleunigte, in ausreichender Menge in einen feldfreien Beobachtungsraum gezogen (s. Fig. 2). Ein nicht zu unterschätzender Vorteil dieser Anordnung liegt darin, daß man — lediglich durch einfache Änderung der Schaltung — in dem gleichen Stoßrohr unter sonst völlig gleichen Bedingungen nacheinander Elektronenstoßleuchten und Kanalstrahlleuchten erzeugen und untersuchen konnte. Ersteres war fleischrot, letzteres tief purpurrot, ähnlich wie das Leuchten der Neon-Kanalstrahlen größerer Geschwindigkeit im eigentlichen Kanalstrahlrohr. Hier interessiert weniger die Frage der Intensitätsverteilung über die beiden verschiedenen Spektren, als vielmehr die Polarisation der einzelnen Kanalstrahllinien im Vergleich mit den entsprechenden Linien des Stoßleuchtens. Da das Licht dieser Kanalstrahlen sehr schwach ist, betrugen die Belichtungs-

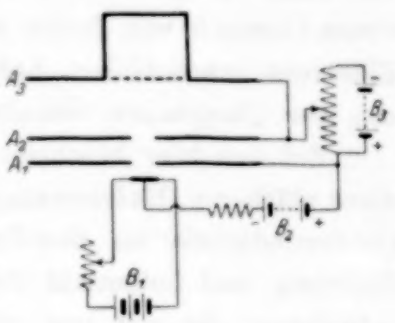


Fig. 2.

* Diese Methode wurde schon früher von dem einen von uns angewandt. Quarder, ZS. f. Phys. **41**, 681, 1927.

zeiten meist mehrere Tage. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1, Spalte 8 zusammengestellt. Danach zeigen auch die Kanalstrahllinien auffallende partielle Polarisation. Bei einigen liegt die Polarisation im gleichen Sinne wie beim Stoßleuchten, hingegen sind vier dort unpolarisierte Linien jetzt partiell senkrecht polarisiert.

Die Frage, ob das Leuchten in der Hauptsache von den bewegten Kanalstrahlteilchen oder von ruhenden Teilchen herrührte, wurde nicht untersucht, steht also noch offen. Hingegen wurde die Frage, ob man es bei dem untersuchten Neonkanalstrahl mit Ionen oder Atomen zu tun hat, einer experimentellen Prüfung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurde ein Rohr angefertigt, das es gestattete, durch ein starkes Gegenfeld die Ionen zurückzutreiben und nicht in den feldfreien Beobachtungsraum eintreten zu lassen. Es stellte sich heraus, daß die Intensität des Leuchtens nicht vollständig verschwand. Man hat es also hiernach genau so wie bei einem im gewöhnlichen Kanalstrahlrohr erzeugten Kanalstrahl mit einem Gemisch von Ionen und Atomen, die sich durch Einfallen eines Elektrons rekombiniert haben, zu tun. Dieser Tatbestand berechtigt uns, von „langsamen Kanalstrahlen“ zu sprechen.

Bei den hier beschriebenen Versuchen zeigte sich beim Annähern eines stärkeren Hufeisenmagnets an einen Elektronenstrahl von 100 Volt Geschwindigkeit ein deutlicher Farbumschlag, während sich dabei die Richtung und Intensität des Strahles selbst kaum änderte. Spektralaufnahmen, die mit und ohne Magnetfeld bei gleicher Belichtungszeit gemacht wurden, ergaben, daß die Intensität sämtlicher Neonlinien und der meisten Hg-Linien unverändert blieb, daß dagegen drei mit der Versuchsanordnung erhältliche Hg-Triplettlinien eine merkliche Schwächung durch das Magnetfeld aufweisen. Der beobachtete Farbumschlag beruht auf Schwächung der starken grünen Hg-Linie 5461. Die Beobachtungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

$V = 100$ Volt. $i = 14$ mA.

Wellenlänge	Termbezeichnung	Durch Magnetfeld
5460,7	$2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$	geschwächt
4358,3	$2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$	
4046,6	$2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$	
5790,7	$2\,^1P_1 - 3\,^1D_2$	ungeschwächt
4347,6	$2\,^1P_1 - 4\,^1D_2$	
4077,8	$2\,^3P_1 - 2\,^1S_0$	
5769,6	$2\,^1P_1 - 3\,^3D_2$	

Ob wir es hier mit einer direkten magnetischen Beeinflussung der Anregungswahrscheinlichkeit zu tun haben, ist unentschieden. Nach einer erst kürzlich gemachten Untersuchung von Hanle und Richter über die magnetische Beeinflussung der Intensitäten der Fluoreszenzlinien bei stufenweiser Anregung neigen wir eher zu der Annahme, daß die von uns hier beobachtete Beeinflussung des Elektronenstoßleuchtens eine ähnliche Ursache hat wie die des Fluoreszenzleuchtens (siehe die demnächst erscheinende Arbeit von Hanle und Richter).

Diese Arbeit wurde im Sommer 1928 im Physikalischen Institut der Universität Halle ausgeführt. Es ist den Verfassern eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Hoffmann für die Bereitstellung der Mittel seines Instituts und sein reges Interesse für die Untersuchung ihren herzlichen Dank auszusprechen. Auch der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft schulden wir für die Überlassung der in der Untersuchung benutzten Quarzdoppelsichtprismen besten Dank.

Halle a. d. S. und Stuttgart, März 1929.

Neue Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. II.

Von **G. H. Dieke** in Groningen und **S. Imanishi** und **T. Takamine** in Tokyo.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. März 1929.)

In der vorliegenden Arbeit wird eine Reihe neuer Heliumbanden mitgeteilt. Sie sind zum größten Teile höhere Serienglieder oder Schwingungsbanden der früher* gefundenen Banden. Die Resultate lagen größtenteils schon April 1928 fertig vor, die Veröffentlichung mußte aber aus verschiedenen äußeren Gründen bis jetzt unterbleiben. Inzwischen erschienen einige andere Arbeiten über denselben Gegenstand. In einer Arbeit von Curtis** wurde ein Teil der in I. gegebenen Banden bestätigt. Weizel*** gab eine Interpretation der neuen Terme und teilte eine Anzahl neuer Banden mit. Auf die Resultate dieser Arbeiten wird an geeigneten Stellen eingegangen. — Da das empirische Material inzwischen wieder stark angewachsen ist, beschränken wir uns auch in dieser Arbeit in der Hauptsache auf die Wiedergabe des empirischen Materials. Auf die theoretische Interpretation wird an anderer Stelle eingegangen****. In einer folgenden Mitteilung hoffen wir, außer einigen weiteren zu den vorliegenden Serien gehörigen Banden, deren Analyse augenblicklich noch nicht vollständig beendet ist, eine Reihe andersartiger Banden behandeln zu können, deren Terme nicht zu den bisher bekannten gehören.

Über die Verbesserungen experimenteller Art ist an anderer Stelle ausführlicher berichtet†. Sie bestanden in der Hauptsache darin, daß das Gitter eine festere Aufstellung in einem anderen Gebäude erhielt. Dadurch waren längere Belichtungszeiten möglich, ohne daß Temperatureinflüsse und mechanische Störungen die Schärfe der Linien beeinträchtigten. Eine Serie von Aufnahmen in der zweiten und dritten und teilweise auch in der vierten Ordnung des 15 Fuß-Konkavgitters zeigte deshalb trotz der vergrößerten Dispersion eine größere Anzahl schwacher Linien als die früheren Aufnahmen. Die in I. erwähnte störende Verschiebung

---

* G. H. Dieke, T. Takamine und T. Suga, ZS. f. Phys. **49**, 637, 1928. Im folgenden als I. zitiert.

** W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 381, 1928.

*** W. Weizel, ZS. f. Phys. **51**, 328, 1928; **52**, 175, 1928.

**** ZS. f. Phys., im Erscheinen begriffen.

† S. Imanishi, Scient. Pap. of the Inst. of Phys. and Chem. Res. **10**, 193, 1929, Nr. 184.

zwischen Vergleichsspektrum und Heliumlinien konnte auch vollständig beseitigt werden. Die in dieser Arbeit mitgeteilten Banden unterhalb 4500 Å.-E. sind auf den so erhaltenen neuen Platten gemessen, während die Wellenlängen der langwelligeren Banden noch von den älteren Platten herstammen.

Bezeichnungsweise usw.

Die in I. angewandte Bezeichnungsweise ist im großen und ganzen beibehalten. Wir haben uns aber im Gebrauch der Bedeutung der Zeichen P-, Q- und R-Zweig den meisten anderen Autoren angeschlossen. Während in I. die Veränderung der effektiven Quantenzahl, d. h. das Aussehen der Zweige für die Benennung P-, Q- und R-Zweig maßgebend war, bestimmt hier die Veränderung des Totalimpulses j den Namen des Zweiges, und zwar haben wir einen P-Zweig bei den Übergängen $j - 1 \rightarrow j$, einen Q-Zweig bei $j \rightarrow j$ und einen R-Zweig bei $j + 1 \rightarrow j$. Wenn der Elektronenbahnimpuls an die Kernverbindungslinie gekoppelt ist, sind beide Bezeichnungsweisen identisch. Im Falle völliger Entkopplung gibt unsere frühere Bezeichnungsweise eine klarere Darstellung der Verhältnisse, führt aber in den Übergangsfällen zu Schwierigkeiten. Die jetzige Bezeichnungsweise läßt sich in allen Fällen konsequent durchführen, in denen man der Interpretation der Banden sicher ist, führt aber in manchen Fällen zu der etwas ungewohnten Lage, daß z. B. wie bei den $2p - \tau z$-Banden ein Zweig, der vollständig das Aussehen eines P-Zweiges hat, und den jeder, der die nicht immer auf der Hand liegende Interpretation der Banden noch nicht kennt, als auch P-Zweig bezeichnen würde, R-Zweig genannt werden muß.

Wenn wir, falls die Interpretation einer Bande noch nicht feststeht oder aus anderen Gründen, mehr den Nachdruck auf die Veränderung der effektiven Rotationsquantenzahl, also das Aussehen der Zweige legen wollen, werden wir die Symbole $\overline{P}$, $\overline{Q}$ und $\overline{R}$ in der in I. gebrauchten Bedeutung benutzen, oder, wenn das Verhalten der Zweige vollständig charakterisiert werden soll, die von Mulliken vorgeschlagenen Symbole wie ${}^{R}Q$, ${}^{P}R$, ${}^{S}R$. Hierbei bedeutet also z. B. ${}^{P}R$, daß wir einen R-Zweig vor uns haben (wofür also $j + 1 \rightarrow j$), der das Aussehen eines normalen P-Zweiges hat*.

* Von den in I. mitgeteilten Banden weicht die neue Bezeichnungsweise bei fünf Banden von der früheren ab, und zwar werden die $\overline{Q}$-, $\overline{R}$- und $\overline{S}$-Zweige von $2p - 3y$ (λ 589 mμ) und $2P - 3Y$ (λ 625) jetzt P-, Q- und R-Zweige. Ferner werden die $\overline{P}$- und $\overline{Q}$-Zweige von $2p - 3z$ (λ 595), $2p - 4z$ (λ 445) und $2P - 3Z$ (λ 631) jetzt Q- und R-Zweige.

Um den Vergleich der Resultate dieser Mitteilung mit I. zu erleichtern, behalten wir die empirischen Termbenennungen x, y, z bei. Wir haben die systematischen Bezeichnungen nach Hund hier nicht nötig, erinnern aber daran, daß (vgl. Weizel, l. c.) sie wie folgt zusammenhängen:

d_a	d_b	x	y	z
Δ_a	Δ_b	Π_b	Π_a	Σ_a

Hierin bedeutet, daß die Komponente σ des Elektronenbahnimpulses in der Richtung der Kernverbindungslinie 0 bei einem Σ-, 1 bei einem Π-Term usw. ist. Die Indizes a und b haben dieselbe Bedeutung wie früher (die Terme mit dem Index a haben ungerade, die mit dem Index b gerade Werte von j). Diese Bezeichnungsweise ist nur dann zweckmäßig, wenn der Bahnimpuls fest an die Kernverbindungslinie gekoppelt ist. Wir nennen die Gesamtheit der Terme, die zu einem bestimmten Werte des Bahnimpulses gehören (also z. B. die $3\,d_a$-, $3\,d_b$-, $3\,x$-, $3\,y$- und $3\,z$-Terme zusammen), einen Termkomplex und deuten ihn, wenn wir die verschiedenen Orientierungen des Bahnimpulses nicht differenzieren wollen, durch einen kleinen griechischen Buchstaben an. So ist z. B. der Bandenkomplex $2\,p - 3\,\delta$ die Gesamtheit der Banden $2\,p - 3\,d$, $2\,p - 3\,x$, $2\,p - 3\,y$ und $2\,p - 3\,z$. Die Multiplizität wird, wenn nötig, wie bei den Atomspektren durch ein Präfix links oben vor dem Termsymbol angedeutet und die Oszillationsquantenzahl durch einen Exponenten, oder sie wird besonders hinzugefügt. Wir werden uns nicht scheuen, die empirische und systematische Bezeichnung durcheinander zu gebrauchen, wenn dadurch die Terminologie vereinfacht und kein Anlaß zu Zweideutigkeiten gegeben wird.

Resultate.

Der Bandenkomplex $2\,p - 4\,\delta$ bei λ 440 mμ. Die Anfangsterme der Banden $2\,p - 3\,d$, $2\,p - 3\,x$, $2\,p - 3\,y$ und $2\,p - 3\,z$ haben alle gemeinsam, daß sich das Valenzelektron in einer $3\,\delta$-Bahn befindet*. Sie unterscheiden sich dadurch, daß die Neigung der Bahnebene gegen die Kernverbindungslinie bei den einzelnen Termen verschieden ist. Die Banden, deren Anfangsterm von einem $4\,\delta$-Elektron herrührt, sind als erste in der Tabelle 1 aufgeführt. Die Bande $2\,p - 4\,z$, die schon in I. gegeben war, ist weggelassen. Die Banden $2\,p - 4\,d_b$ und $2\,p - 4\,x$ sind auch schon von Weizel angegeben. Unsere Messungen erlauben, alle Zweige etwas weiter zu verfolgen, und deshalb haben wir diese beiden

* Vgl. W. Weizel, l. c.

Banden der Vollständigkeit halber hier mit aufgenommen. Die Linien der $2p - 4d_a$-Bande, die Weizel angibt, beruhen unserer Ansicht nach bis auf die ersten auf Irrtum. Die Richtigkeit der Zuordnung wird wahrscheinlich gemacht dadurch, daß alle starken Linien in dieser Gegend in die betreffenden Banden eingeordnet werden konnten. Die meisten schwächeren gehören zu den weiter unten zu behandelnden $1 \to 1$-Schwingungsbanden. Um eine Übersicht über diesen Bandenkomplex zu geben, haben wir ihn in Fig. 1 in der gebräuchlichen Weise graphisch dargestellt. Während bei dem $2p - 3\delta$-Komplex die $3d$-Terme noch angenähert quadratisch von der Rotationsquantenzahl abhängen, machen sich im $2p - 4\delta$-Komplex infolge der stärkeren Entkopplung des Elektronenimpulses die Abweichungen vom Deslandresschen Gesetz bei allen Zweigen stark bemerkbar. Die Banden bekommen dadurch ein un-

Tabelle 1*.

Bande λ 440 mμ. $2p - 4d$.
$2p - 4d_a$.

m	*P*-Zweig			*Q*-Zweig			*R*-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	4392,938	10	22 757,44
3	—	—	—	4401,449	8	22 713,43	—	—	—
4	4412,685	(9 *D*)	22 655,60[1])	—	—	—	83,685	10	805,47
5	—	—	—	4397,919	(12 *D*)	731,66[4])	—	—	—
6	14,658	5	645,47	—	—	—	72,880	8	861,82
7	—	—	—	92,682	10	758,76	—	—	—
8	14,887	(7)	644,30[2])	—	—	—	61,197	8	923,06
9	—	—	—	86,524	7	790,71	—	—	—
10	13,995	6	648,87	—	—	—	49,326	4	985,63
11	—	—	—	80,079	8	824,25	—	—	—
12	12,685	(9 *D*)	655,60[1])	—	—	—	37,716	3	23 047,15
13	—	—	—	73,770	7	857,17	—	—	—
14	11,325	6	662,58	—	—	—	26,603	3	106,35
15	—	—	—	67,865	4	888,07	—	—	—
16	10,214	6	668,29	—	—	—	16,170	1	162,20
17	—	—	—	62,472	2	916,36	—	—	—
18	09,430	4	672,29	—	—	—	06,527	0	214,06
19	—	—	—	57,668	(7)	941,63	—	—	—
20	09,116	3	673,93	—	—	—	97,454	00	263,06[3])
21	—	—	—	53,735	1 *d*	962,35	—	—	—
22	09,368	2	672,64	—	—	—	—	—	—
24	10,542	1 *d*	666,61[3])	—	—	—	—	—	—

[1]) $P(4)$ und $P(12)$ bilden ein unaufgelöstes Dublett. — [2]) $P(8)$, $P(5)$ und $2p^1 - 4d^1$, $Q(3)$ fallen zusammen. — [3]) Unsicher. — [4]) $Q(5)$ und $Q(6)$ bilden ein unaufgelöstes Dublett.

* In den Tabellen 1, 2 und 3 bedeutet: *D* Linie unaufgelöstes Dublett, *d* Linie diffus, *r* Linie nach Rot hin verbreitert, *v* Linie nach Violett hin verbreitert. Eingeklammerte Intensitäten bedeuten, daß die Linie mit einer anderen zusammenfällt.

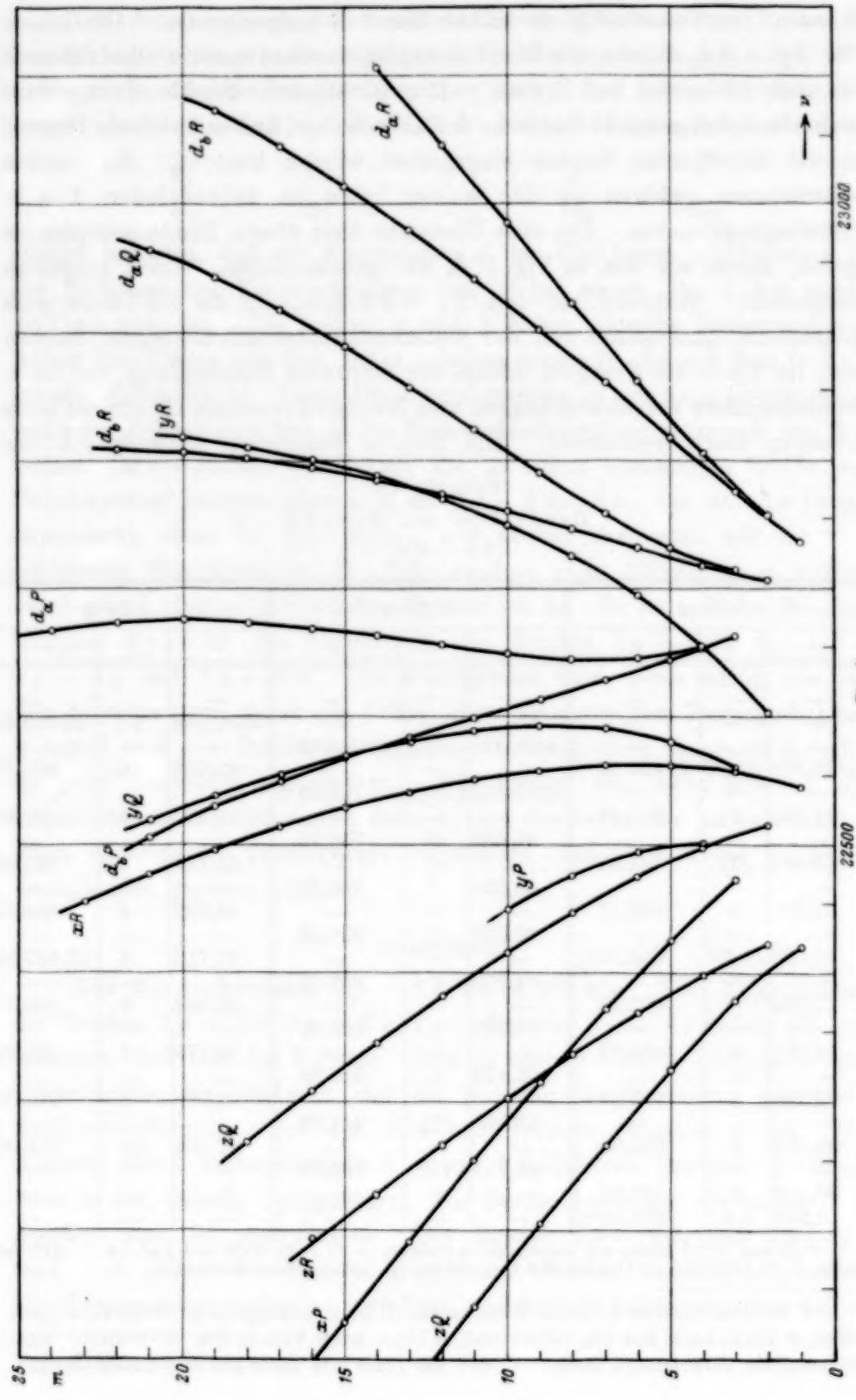

$d_a R$
$d_b R$
$d_a Q$
$d_b R$
yR
$d_a P$
xR
$d_b P$
yQ
yP
zQ
zR
xP
zQ
ν
23000
22500
m
25
20
15
10
5
0

Fig. 1.

$2p - 4d_b$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	—	—	—	4396,949	10	22 736,68
2	—	—	—	4402,591	8	22 707,54	—	—	—
3	4411,152	5	22 663,47	—	—	—	89,346	10	776,06
4	—	—	—	00,557	7	718,04	—	—	—
5	14,887	(7)	644,30 [1]	—	—	—	81,266	7	818,06
6	—	—	—	4397,919	(12 D)	731,66 [3]	—	—	—
7	17,958	8	628,56	—	—	—	73,143	8	860,45
8	—	—	—	95,166	10 D	745,90	—	—	—
9	20,873	9	613,64	—	—	—	65,211	10	901,99
10	—	—	—	92,445	10	759,99	—	—	—
11	23,795	7	598,70	—	—	—	57,668	7	941,63
12	—	—	—	98,941	10	772,97	—	—	—
13	26,859	8	583,06	—	—	—	50,579	4	979,01
14	—	—	—	87,718	5	784,51	—	—	—
15	30,154	4	566,26	—	—	—	44,035	3	23 013,62
16	—	—	—	85,928	5	793,81	—	—	—
17	33,739	4 dr	548,02	—	—	—	38,118	2	045,00
18	—	—	—	87,545	5	801,00	—	—	—
19	37,557	5	528,62 [5]	—	—	—	32,897	2 Ddv	072,78 [2]
20	—	—	—	83,685	(10)	805,47 [4]	—	—	—
21	42,342	5	504,35 [2]	—	—	—	—	—	—
22	—	—	—	83,200	2	808,00 [2]	—	—	—

Bande λ 443 mμ. $2p - 4x$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	—	—	—	4434,243	6	22 545,46
2	—	—	—	4439,980	2 Dd	22 516,33 [2]	—	—	—
3	4448,703	6	22 472,17	—	—	—	31,918	7	557,33
4	—	—	—	43,412	4	498,93 [2]	—	—	—
5	57,921	6	425,71	—	—	—	30,963	10 D	562,14 [6]
6	—	—	—	48,034	4 D	475,55 [7]	—	—	—
7	68,488	5	372,68	—	—	—	30,963	10 D	562,14 [6]
8	—	—	—	53,567	4 dv	447,63	—	—	—
9	79,986	5	315,26	—	—	—	31,767	7	558,05
10	—	—	—	59,833	5	416,09	—	—	—
11	92,170	4	254,73	—	—	—	33,225	6	550,63
12	—	—	—	66,627	4	382,00	—	—	—
13	4504,867	3	192,01	—	—	—	35,228	6	540,45
14	—	—	—	73,856	4	345,83	—	—	—
15	17,900	3	127,99	—	—	—	37,740	5	527,69
16	—	—	—	81,487	7 D	307,78	—	—	—
17	31,502	(3)	061,57 [9]	—	—	—	40,726	5	512,54
18	—	—	—	89,402	(4)	268,45 [8]	—	—	—
19	45,100	1	21 995,57	—	—	—	44,153	3	495,18
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	48,034	4 Db	475,55 [7]
23	—	—	—	—	—	—	52,410	2	453,47 [2]

[1]) P (8), P (5) und $2p^1 - 4d^1$, Q (3) fallen zusammen. — [2]) Unsicher. — [3]) Q (5) und Q (6) bilden ein unaufgelöstes Dublett. — [4]) R (4) und Q (20) fallen zusammen. — [5]) P (19) bildet die eine Komponente eines engen Dubletts und ist deshalb nicht genau zu messen. — [6]) R (5) und R (7) fallen zusammen. — [7]) R (21) und Q (6) fallen zusammen. — [8]) Fällt zusammen mit λ 447, Q (6). — [9]) Fällt mit λ 452, R (10) zusammen.

$2p - 4y$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	4439,635	3 *Ddr*	22 518,07	—	—	—	4422,718	7	22 604,25
3	—	—	—	4431,362	3	22 560,11	—	—	—
4	42,789	5	502,09	—	—	—	12,901	5	654,49
5	—	—	—	27,277	6	580,33	—	—	—
6	44,313	5	494,37	—	—	—	05,162	7	694,29
7	—	—	—	25,277	7	591,13	—	—	—
8	47,826	3	476,61	—	—	—	4399,189	6	725,10
9	—	—	—	24,950	7	592,80	—	—	—
10	53,001	2	450,49 [1]	—	—	—	94,414	8	749,79
11	—	—	—	25,784	7	588,55	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	90,520	7	769,97
13	—	—	—	27,458	6	580,00	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	87,328	5	786,54
15	—	—	—	29,745	8	568,35	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	84,793	4	799,71
17	—	—	—	32,586	5	553,88	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	82,831	3	809,66
19	—	—	—	35,891	4	537,08	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	81,464	2 *d*	817,03 [1]
21	—	—	—	39,980	2 *Dd*	516,33 [1]	—	—	—

[1] Unsicher.

Bande λ 378 mμ. $2p - 6\delta_w$.

m	$\bar{P}$-Zweig			m	$\bar{Q}$-Zweig		
	λ	I	ν		λ	I	ν
4	3786,283	3	26 403,65	3	3777,982	4	26 461,67
6	91,037	2	370,55	5	78,655	5	456,96
8	95,981	3	336,20	7	79,575	5	450,52
10	3801,751	4	300,77	9	80,711	3	442,57
12	06,956	5 *dv*	263,93	11	82,133	3	432,63
14	11,902	2 *dv*	226,21	13	83,825	3	420,81
16	17,518	3 *d*	187,63	15	85,774	2	407,21
18	23,333	1	147,80	17	87,980	2 *d*	391,83

gewöhnliches Aussehen, wie z. B. der *P*-Zweig von $2p - 4d_a$, der erst eine Kante an der roten Seite hat, nach Violett zurückläuft und für $m = 20$ eine Kante an der violetten Seite hat, worauf er sich wieder nach der roten Seite hinwendet. Die erste Kante entsteht durch die Tendenz der d_a-Terme, die effektive Rotationsquantenzahl bei zunehmender Rotation größer als j werden zu lassen, während die zweite Kante dieselbe Ursache hat wie die normale Kante bei anderen Banden.

Die Tabellen 3 und 4 geben die Kombinationsdifferenzen wieder. In der ersten Spalte sind Mittelwerte der in I. angeführten Werte gegeben. Die anderen Spalten sind durch den Anfangszustand und die

Tabelle 2.

Bande λ 611 mμ. $2P - 3D$.

m	P_a-Zweig			Q_a-Zweig			R_a-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	—	—	—	6099,18	4	16 391,11
3	6126,43	1	16 318,22	6109,18	4	16 364,29	86,51	5	425,25
5	35,44	4	294,25	06,39	5	371,76	73,17	5	461,42
7	43,62	5	272,56	02,32	5	382,69	59,51	3	498,42
9	51,06	7	252,87	6096,98	4 d	397,03	45,97[3]	(6)	535,38
11	58,24[1]	(8)	233,91	90,48	4	414,54	32,44	2	572,47
13	65,22	5	215,54	83,27	3	434,03	19,63	1	607,74
15	72,28	5	197,01	75,75	3	454,34	—	—	—
17	79,52	5	178,03	—	—	—	—	—	—
19	87,10	2	158,19	—	—	—	—	—	—

m	P_b-Zweig			Q_b-Zweig			R_b-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
2	—	—	—	6110,02	3	16 362,03	6092,84	4	16 408,17
4	6130,85	2 D	16 306,45	08,02	5	367,41	79,27[5]	(4)	444,80
6	38,79	5	285,35	05,16	6	375,06	64,50	4	484,84
8	45,29	6	268,13	01,81	5	384,06	48,57	3	528,26
10	50,22	7	255,09	6098,24[4]	(6)	393,65	31,79	2	574,25
12	53,82	7	245,58	94,56	4	403,54	—	—	—
14	56,36	4	238,88	91,18	3	412,65	5997,18	1	669,91
16	58,24[1]	(8)	233,91	88,17	3	420,76	—	—	—
18	—	—	—	85,72	2	427,38	—	—	—

[1]) P_a (11) und P_b (16) fallen zusammen. — [2]) Fällt mit λ 600, R (18) zusammen. — [3]) Von λ 595 P (11) überlagert. — [4]) Fällt mit λ 595, Q (24) zusammen. — [5]) Fällt mit λ 600, R (16) zusammen.

Bande λ 416 mμ. $2P - 5'\delta_u$ [1]).

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
2	—	—	—	—	—	—	4150,413	5	24 087,22
3	—	—	—	4158,032	6	24 043,09	—	—	—
4	4168,108	2	23 984,96	—	—	—	46,033	6	112,66
5	—	—	—	58,637	6	039,59	—	—	—
6	73,626	3	953,25	—	—	—	41,956	6	136,40
7	—	—	—	59,533	8	034,41	—	—	—
8	79,424	4	920,02	—	—	—	38,176	5	158,45
9	—	—	—	60,710	7	027,61	—	—	—
10	85,403	4	885,85	—	—	—	34,736	5	178,54
11	—	—	—	62,201	3	018,95	—	—	—
12	91,590	2	850,60	—	—	—	31,637	4	196,68
13	—	—	—	63,838	3	009,56	—	—	—
14	97,936	2	814,54	—	—	—	28,913	2	211,96
15	—	—	—	66,015	3	997,02	—	—	—
16	04,485	1	777,45	—	—	—	26,566	1	226,41
17	—	—	—	68,321	2	983,74	—	—	—

[1]) Bezeichnung unsicher.

Bande λ 416 mμ. $2P - 5\,'\delta_v$ [1]).

m	$\bar{P}$-Zweig			$\bar{Q}$-Zweig			$\bar{R}$-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
2	—	—	—	—	—	—	4148,667	5	24 097,36
3	—	—	—	4156,231	6	24 053,50	—	—	—
4	4166,291	(2)	23 995,42 [2])	—	—	—	44,234	4	123,14
5	—	—	—	56,812	8	050,14	—	—	—
6	71,838	1	963,52	—	—	—	40,034	4	147,25
7	—	—	—	57,709	10	044,95	—	—	—
8	77,560	1	930,70	—	—	—	36,303	3	169,49
9	—	—	—	58,857	5	038,32	—	—	—
10	83,546	0	896,46	—	—	—	32,833	3	189,68
11	—	—	—	60,295	4	030,01	—	—	—
12	89,722	1	861,23	—	—	—	29,709	2	207,98
13	—	—	—	62,021	3	020,04	—	—	—
14	96,151	1 Dd	824,67	—	—	—	26,942	2	224,21
15	—	—	—	64,004	5	008,60	—	—	—
16	02,472	00	788,84	—	—	—	24,626	3 dv	237,81
17	—	—	—	66,291	2	23 995,42 [2])	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	22,864	2	248,16
19	—	—	—	68,850	1	980,69	—	—	—

[1]) Bezeichnung unsicher. — [2]) $P(4)$ und $Q(17)$ fallen zusammen.

$2P - 5Z$. $2P - 5D_a$ [3]).

m [1])	R-Zweig			m [1])	$\bar{R}$-Zweig		
	λ	I	ν		λ	I	ν
4	4175,688	5	23 941,43 [2])	4	4154,070	6	24 066,02
6	82,836	7	900,51	6	50,163	7	088,67
8	88,421	7	868,64	8	46,516	6	109,86
10	94,398	6	834,63	10	43,172	4	129,32
12	4200,642	5	799,20	12	40,402	4	146,62
14	07,103	5	762.65	14	37,609	3	161,76
16	13,753	2	725,15	16	35,386	4	174,74
18	20,589	2	686,73	18	33,604	1	185,17
20	27,602	3 d	647,84	20	32,069	0	194,15
22	34,765	0	607,44				

[1]) Numerierung unsicher. — [2]) Gestört und unsicher. — [3]) Bezeichnung unsicher.

Wellenlänge der betreffenden Bande charakterisiert. Man sieht, daß die Übereinstimmung der Differenzen mit den entsprechenden der früheren Banden sehr gut ist, woraus folgt, daß in der Tat $2p$ der Endzustand der Banden sein muß.

Die Bande bei λ 378 mμ. In der Gegend von 3800 Å.-E. hat Weizel schon die Bande $2p - 6z$ identifiziert, deren R-Zweig sehr deutlich auf den Platten hervortritt. Die Tabelle 1 enthält eine andere Bande, die, wie die Kombinationsdifferenzen in Tabelle 5 zeigen, $2p$ als Endzustand hat und aller Wahrscheinlichkeit nach zum $2p - 6\delta$-Komplex gehört. Die Daten sind in dieser Gegend noch zu spärlich, um sagen

Tabelle 3.

Bande λ 593 mμ. $2p\ (n=1) - 3x\ (n=1)$.

m	P-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	5921,19	(4)	16 883,83 [1]
3	5946,17	3	16 812,89	14,64	4	902,53
5	59,79	(7)	774,47 [4]	10,00	5	915,80
7	74,96	3	731,89	07,23	3	923,73
9	91,92	4	684,53	06,14	4	926,84
11	6010,49	2	632,99	06,75	(7)	925,10 [2]
13	30,40	3	578,06	08,66	(6)	919,63 [3]
15	51,70	2	519,72	—	—	—

[1] Fällt zusammen mit λ 588, $Q(12)$. — [2] Von λ 589, $Q(10)$ überlagert. — [3] Fällt mit λ 594, $R(2)$ zusammen. — [4] Fällt mit λ 595, $Q(1)$ zusammen.

Bande λ 594 mμ. $2p\ (n=1) - 3y\ (n=1)$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
2	5938,53	2	16 834,54 [1]	—	—	—	5908,66	(6)	16 919,63 [5]
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	43,64	4	820,05	—	—	—	5892,55	5	965,89
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	46,92	5	810,79	—	—	—	— [6]	—	—
7	—	—	—	5911,27	2 d	16 912,16 [3]	—	—	—
8	50,04	4	801,98	—	—	—	61,22	3	17 056,58
9	—	—	—	05,85	2	928,45	—	—	—
10	54,14	(8)	790,39 [2]	—	—	—	47,68	4	096,08
11	—	—	—	01,62	3	939,82	—	—	—
12	59,15	2	776,28	—	—	—	36,14	2	129,85
13	—	—	—	5899,44	4 d	946,06 [4]	—	—	—
14	65,92	1	757,12 [1]	—	—	—	26,74	2	157,78
15	—	—	—	99,44	4 d	946,06 [4]	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	18,58	—	181,58

[1] Unsicher — [2] Von λ 588, $Q(2)$ überlagert. — [3] Fällt mit λ 588, $Q(10)$ zusammen. — [4] $Q(13)$ und $Q(15)$ fallen zusammen. — [5] Fällt mit λ 593, $R(13)$ zusammen. — [6] Von der He-Linie D_3 überlagert.

Bande λ 600 mμ. $2p\ (n=1) - 3z\ (n=1)$.

m	Q-Zweig			m	R-Zweig		
	λ	I	ν		λ	I	ν
3	6022,96	4	16 598,54	2	6007,49	3	16 641,28
5	37,02	3	559,86	4	11,12	4	631,25
7	54,53	2	512,01	6	18,13	5	611,87
9	74,39	—	458,01 [1]	8	27,48	5	586,09
11	96,18	—	399,18 [2]	10	38,67	5	555,36
13	6119,73	(3)	336,09 [3]	12	51,38	4	520,60
				14	65,42	5	482,35
				16	79,27	4	444,80 [4]
				18	96,98	4 d	397,03 [5]

[1] Fällt mit der Ne-Linie 6074,34 zusammen. — [2] Fällt zusammen mit Ne 6096,16. — [3] Fällt zusammen mit λ 595, $Q(17)$. — [4] Fällt zusammen mit λ 611, $R(4)$. — [5] Fällt zusammen mit λ 611, $Q(3)$.

Bande λ 441 mμ. $2p\,(n=1)-4d\,(n=1)$.
$2p\,(n=1)-4d_a\,(n=1)$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
2	—	—	—	—	—	—	4406,603	3	22 686,87
3	—	—	—	4414,887	(7)	22 644,30 [2]	—	—	—
4	4425,966	2	22 587,62	—	—	—	4398,609	(5)	728,10 [3]
5	—	—	—	12,424	3	656,94	—	—	—
6	28,822	4	573,05	—	—	—	89,346	(10)	776,06 [5]
7	—	—	—	08,638	5	676,40	—	—	—
8	30,317	3	565,43	—	—	—	79,124	6	829,23
9	—	—	—	03,833	3	701,14	—	—	—
10	30,699	3	563,49	—	—	—	68,572	4 d	884,37
11	—	—	—	4398,609	(5)	728,10 [3]	—	—	—
12	30,471	3	564,65	—	—	—	58,085	3	939,43
13	—	—	—	93,344	2	755,33	—	—	—
14	30,023	2	566,93	—	—	—	47,848	00	993,97 [1]
15	—	—	—	—	(10)	— [4]	—	—	—
16	29,405	1	570,08 [1]	—	—	—	—	—	—

$2p\,(n=1)-4d_b\,(n=1)$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	—	—	—	4410,214	(6)	22 668,29 [7]
2	—	—	—	4415,744	3	22 639,90	—	—	—
3	4424,104	0	22 597,12	—	—	—	03,236	3	704,22
4	—	—	—	14,192	3	647,86	—	—	—
5	28,147	3	576,59	—	—	—	4395,917	5 D	742,02
6	—	—	—	12,151	4	658,34	—	—	—
7	—	—	— [6]	—	—	—	—	—	— [8]
8	—	—	—	09,908	5	669,87	—	—	—
9	34,999	4	541,61	—	—	—	81,117	2	818,84
10	—	—	—	07,693	5	681,26	—	—	—
11	38,304	4	524,83	—	—	—	74,203	6	854,91
12	—	—	—	05,673	5	691,66	—	—	—
13	41,715	4	507,53	—	—	—	67,707	2	888,90
14	—	—	—	03,957	3	700,50	—	—	—
15	45,400	5 D	488,87	—	—	—	61,784	3 Dd	919,98 [1]
16	—	—	—	02,887	2	706,01 [1]	—	—	—
17	49,541	3	467,94 [1]	—	—	—	—	—	—

[1]) Unsicher. — [2]) Von λ 440, $P(5)$ und $P(8)$ verdeckt. — [3]) $R(4)$ und $Q(11)$ fallen zusammen. — [4]) Von λ 440, $Q(7)$ verdeckt. — [5]) Von λ 440, $R(3)$ verdeckt. — [6]) Von dem kaum aufgelösten starken Dublett $2p-4y$, $R(3)+R(9)$ von $2p-4z$ verdeckt. — [7]) Von λ 440, $P(16)$ verdeckt. — [8]) Von He λ 4388 verdeckt.

Bande λ 446 mμ. $2p(n=1)-4x\,(n=1)$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	—	—	—	4453,939	1 Dd	22 445,76 [1])
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	4468,108	3 dv	22 374,58 [1])	—	—	—	51,316	4	458,98
4	—	—	—	4462,414	00	22 403,13	—	—	—
5	76,748	2	331,40	—	—	—	50,019	5	465,53
6	—	—	—	66,627	(4)	382,00 [1])	—	—	—
7	86,720	1	281,77	—	—	—	49,797	5	466,65
8	—	—	—	—	—	— [3])	—	—	—
9	—	—	— [2])	—	—	—	50,432	5	463,44
10	—	—	—	77,842	3	325,94	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	51,773	5	456,68
12	—	—	—	84,442	2 d	293,08	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	53,752	4	446,70
14	—	—	—	91,430	2	258,40	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	56,283	5	433,95
16	—	—	—	98,971	2	221,09	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	59,360	3 d	418,47

[1]) Unsicher. — [2]) Von λ 445, Q (14) verdeckt. — [3]) Von He λ 4472 verdeckt.

zu können, welcher der fünf 6 δ-Terme der Anfangsterm ist, und darum haben wir ihn 6 δ_w genannt. (Vermutlich ist es 6 x.) Die Bande besteht aus einem $\overline{P}$- und einem $\overline{Q}$-Zweige. Ein anderer Zweig ist nicht wahrgenommen. Das Verschwinden der Anomalien in den Termwerten zeigt, daß der Bahnimpuls auch bei kleinen Werten von j schon an die Rotationsachse gekoppelt ist.

Die Par-Bande λ 611, $2P-3D$. Diese Bande ist in allen Einzelheiten der Bande λ 573, $2p-3d$ analog, und dieser Umstand läßt keinen Zweifel übrig, daß wir hier wirklich $2P-3D$ vor uns haben. In den Tabellen 3 und 4 sind die Kombinationsdifferenzen gegeben, die beweisen, daß $2P$ der Endzustand ist. Hiermit ist auch der Bandenkomplex $2P-3\,{}^1\delta$ vollständig aufgefunden. Da eine Berechnung der Konstanten nach der bisher befolgten Methode nur für die s- und p_a-Terme Sinn hat, verzichten wir in dieser Abhandlung auf die Mitteilung der Konstanten und geben sie an anderer Stelle zusammen mit den Konstanten der übrigen Banden.

Der Bandenkomplex bei λ 416, $2P-5\,{}^1\delta$. Zwischen ungefähr 4120 und 4230 Å.-E. befindet sich eine Gruppe verhältnismäßig intensiver Linien, die schon von früheren Forschern studiert worden ist. So glaubt Leo* hier eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten zu finden, und

* W. Leo, Ann. d. Phys. **81**, 757, 1926.

Weizel* gibt eine aus drei Zweigen bestehende Bande an, die er $2u - nv$ nennt. Die in der vorliegenden Arbeit gegebene Einordnung der Linien in Banden ist anders wie bei den oben genannten Autoren. Sehr auffallend ist der intensive P-artige Zweig, der allem Anschein nach als R-Zweig von $2P - 5Z$ gedeutet werden muß. Dafür spricht, daß er genau das Aussehen der R-Zweige der übrigen z-Banden hat, und daß er gerade in die erwartete Gegend fällt. Der zugehörige Q-Zweig, der bei allen z-Banden bedeutend schwächer ist als der R-Zweig, ist hier nicht mehr zu beobachten. Dadurch können Kombinationsbeziehungen nicht mehr zur Festlegung der Numerierung zu Hilfe genommen werden, und es ist möglich, daß die in der Tabelle gegebenen Werte von m um einige Einheiten verändert werden müssen. Im Anfang scheint eine starke Störung vorhanden zu sein, die offenbar durch den 5 S-Term hervorgerufen wird. Da es uns noch nicht gelang, die Bande $2P - 5S$ zu identifizieren, ist die Zahl und Zuordnung der gestörten Linien unsicher. Das Auffinden der $2P - 5S$-Bande würde auch die Numerierung der $2P - 5Z$-Bande eindeutig festlegen**.

Ferner gelang es uns, zwei weitere Banden aufzufinden. Wie die in Tabelle 4 gegebenen Kombinationsdifferenzen zeigen, kann bei diesen Banden $2P$ eindeutig als Endzustand nachgewiesen werden. Wir bezeichnen sie mit $2P - 5\,{}^1\delta_u$ und $2P - 5\,{}^1\delta_v$, und die Anfangsterme sind wahrscheinlich identisch mit $3X$, D_b und $3Y$. Doch ist diese Zuordnung noch reichlich unsicher. Sie wird durch das an anderer Stelle gegebene allgemeine Zuordnungsschema beim Übergang von der Kopplung des Elektronenbahnimpulses an die Kernverbindungslinie zur Kopplung an die Rotationsachse nahegelegt. Das Material ist aber noch zu spärlich, um einigermaßen sichere Schlüsse zu ziehen, und deshalb wollen wir hier von einer eingehenden Diskussion der Möglichkeiten absehen. Die Analyse des $2P - 4\,{}^1\delta$-Komplexes, womit wir augenblicklich noch beschäftigt sind, wird wahrscheinlich die Klärung der noch unsicheren Punkte bringen. Wir möchten bemerken, daß wir nicht ganz von der Realität des schwachen P-Zweiges der Bande $2P - 5\,{}^1\delta_v$ überzeugt sind, obwohl die Kombinationsbeziehungen zu seinen Gunsten sprechen. Diese Gegend ist bei langen Expositionen sehr reich an schwachen Linien, die an manchen Stellen fast zu einer kontinuierlichen Schwärzung zusammenfließen. Dadurch wird die Genauigkeit der Messungen beeinflußt, so daß bei einigen Linien die Genauigkeit der Kombinationsbeziehungen weniger

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **51**, 328, 1928.

** Vgl. G. H. Dieke, Nature **123**, 446, 1929.

Tabelle 4.

m	$2p_a(m+1)-2p_a(m-1)$			$2P_a(m+1)-2P_a(m-1)$	
	I	$4d_b$ 440	$4x$ 443	I	$3D$ 611
2	(73,34)	73.21	73,29	(73,11)	72,89
4	131,66	(131,76)	131,62	130,99	131,00
6	189,65	189,50	(189,46)	188,53	188,86
8	246,80	246,81	(246,88)	245,38	245,55
10	303,22	303,29	303,32	301,74	(301,47)
12	358,64	358,57	358,62	356,76	356,93
14	412,82	412,75	412,46	410,68	410,73
16	465,61	(465,60)	(466,12)	—	—
18	516,83	516,46	516,96	—	—

m	$2p_b(m+1)-2p_b(m-1)$			$2P_b(m+1)-2P_b(m-1)$			
	I	$4d_a$ 440	$4y$ 443	I	$3D$ 611	$5\,{}^1\delta_u$ 416	$5\,{}^1\delta_v$ 416
3	102,12	(101,24)	102,16	101,72	101,72	102.26	101,94
5	160,15	160,00	160,12	159,46	159,45	159,59	159,62
7	217,54	(217,52)	217,68	216.46	216,71	216,38	216,55
9	274,22	274,19	274,61	273,02	273,17	272,60	273,03
11	329,99	(330,03)	—	328,64	328,67	327,94	328,45
13	384,58	384,57	—	382,87	—	382,14	383,31
15	437,97	438,06	—	—	436,00	434,51	435,37
17	489,88	489,91	—	—	—	—	—
19	540,14	540,13	—	—	—	—	—
21	—	590,42	—	—	—	—	—

gut ist als gewöhnlich. Bei vielen Linien sind auch aus diesem Grunde Intensitätsschätzungen sehr schwierig und unsicher. In den starken R- und Q-Zweigen kann aber über die Zuordnung der Linien kaum noch ein Zweifel herrschen.

Die nicht zu den $2P - 5\,{}^1\delta_u$- und $2P - 5\,{}^1\delta_v$-Banden gehörigen starken Linien zwischen 4135 und 4155 Å.-E. lassen sich in einen R-Zweig einordnen, den wir für den P-Zweig von $2P - 5D_a$ halten. Die zugehörigen P- und Q-Zweige sind nicht vorhanden, so daß auch hier von Kombinationsbeziehungen kein Gebrauch gemacht werden kann, wodurch die Numerierung und überhaupt die Deutung des Zweiges unsicher wird. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß er gar nichts mit dem $2P - 5\,{}^1\delta$-Komplex zu tun hat. Nur die weitere Analyse des Spektrums kann darüber Sicherheit bringen.

Die charakteristischen Abweichungen der Rotationsterme von der Deslandresschen Formel, die den 3δ- und besonders 4δ-Termen das Gepräge geben, sind beim $5\,{}^1\delta$-Komplex nicht mehr vorhanden, was darauf

Tabelle 5.

m	$2p_a(m+1)-2p_b(m)$					$2P_a(m+1)-2P_b(m)$				
	I	$4d_a$ 440	$4d_b$ 440	$4x$ 443	$4y$ 443	I	$3D_a$ 611	$3D_b$ 611	$5\,{}^1\delta_u$ 416	$5\,{}^1\delta_v$ 416
2	44,11	44,01	44,07	(44,16)	44,14	43,74	43,88	43,81	44,13	43,86
4	73,62	(73,81)	(73,74)	(73,22)	73,56	73,04	(73,04)	73,16	73,07	73,00
6	103,10	103,06	(103,10)	(102,87)	103,16	102,34	102,15	102,50	101,99	102,30
8	132,28	132,35	(132,26)	132,37	132,30	131,08	131,23	131,19	130,84	131,17
10	161,29	161,38	161,29	161,36	161,24	159,77	159,71	(159,74)	159,69	159,67
12	189,99	189,98	189,91	189,99	189,97	187,91	—	188,00	(187,12)	187,94
14	218,21	218,28	218,25	217,84	218,19	215,59	215,57	215,64	214,94	(215,61)
16	245,78	245,84	245,79	(246,21)	245,83	242,66	—	242,73	242,67	(242,39)
18	272,83	(272,43)	272,48	(272,88)	272,54	—	—	—	—	—
20	—	—	(301,12)	—	300,70	—	—	—	—	—

m	$2p_b(m+1)-2p_a(m)$					$2P_b(m+1)-2P_a(m)$				
	I	$4d_a$ 440	$4d_b$ 440	$4x$ 443	$6\,{}^3\delta_w$ 378	I	$3D_a$ 611	$3D_b$ 611	$5\,{}^1\delta_u$ 416	$5\,{}^1\delta_v$ 416
1	29,18	—	29,14	(29,13)	—	—	—	29,08	—	—
3	57,99	(57,83)	53,02	(58,40)	58,02	58,01	57,84	57,84	58,13	(58,08)
5	86,49	86,19	(86,40)	(86,59)	86,41	(86,30)	86,31	86,36	86,34	86,62
7	114,45	114,46	114,55	(114,51)	114,32	114,09	114,56	114,36	114,39	114,25
9	141,90	141,84	142,00	141,96	141,80	141,90	141,94	(141,73)	141,76	141.86
11	168,69	168,65	168,66	168,63	168,70	168,82	168,96	168,93	168,35	168,78
13	194,58	194,59	194,50	194,62	194,60	194,97	195,15	195,09	195,02	195,37
15	219,77	219,78	219,81	(219,91)	219,58	—	(220,43)	—	219,57	219,76
17	244,03	244,07	244,00	(244,09)	244,03	—	—	—	—	—
19	267,32	(267,70)	(267,31)	—	—	—	—	—	—	—
21	289,00	281,71	—	—	—	—	—	—	—	—

hinweist, daß bei diesen Termen schon für kleine Werte von j der Elektronenbahnimpuls an die Rotationsachse gekoppelt ist. Dadurch tritt eine andere Intensitätsverteilung auf, die das Ausfallen von gewissen Zweigen verständlich macht. Die anomal weiten R-Zweige, die zuerst bei $2p - 3y$ bemerkt wurden, sind sämtlich verschwunden.

Die Schwingungsbanden. In der Tabelle 3 ist eine Anzahl Banden aufgeführt, die, wie die in Tabelle 6 gegebenen Kombinationsdifferenzen beweisen, den Zustand $2p$ mit einem Schwingungsquant als Endzustand haben. Die Anfangszustände sind $3x^1$, $3y^1$ usw. Diese

Tabelle 6.

m	$2p_a^1(m+1) - 2p_a^1(m-1)$				m	$2p_b^1(m+1) - 2p_b^1(m-1)$		
	I	$3x^1$ 593	$4d_b^1$ 441	$4x^1$ 446		I	$3y^1$ 594	$4d_a^1$ 441
2	71,03	(70,94)	(71,17)	71,18	3	99,04	(99,58)	99,25
4	127,67	(128,06)	127,63	127,58	5	155,24	155,10	(155,04)
6	183,66	183,91	—	183,76	7	210,84	—	(210,63)
8	239,31	239,20	—	—	9	265,81	(266,19)	265,74
10	294,03	293,85	294,01	—	11	319,62	319,80	319,72
12	(347,75)	(347,04)	347,38	—	13	372,42	372,73	372,50
14	—	(399,91)	400,03	—	15	—	—	—

m	$2p_a^1(m+1) - 2p_b^1(m)$				
	I	$3y^1$ 594	$3x^1$ 600	$4d_a^1$ 441	$4d_b^1$ 441
2	42,86	—	42,74	(42,57)	42,78
4	71,36	—	71,39	(71,16)	71,21
6	99,85	—	99,86	(99,66)	—
8	128,30	128,13	(128,08)	128,09	128,26
10	156,28	156,26	(156,18)	(156,27)	156,43
12	184,10	(183,79)	(184,51)	184,10	184,13
14	210,70	(211,72)	—	—	211,63
16	—	—	—	—	238,07

m	$2p_b^1(m+1) - 2p_a^1(m)$				
	I	$3y^1$ 594	$4d_a^1$ 441	$4d_b^1$ 441	$4x^1$ 446
1	—	—	—	(28,39)	—
3	56,24	—	(56,72)	56,36	55,85
5	83,87	—	83,89	(83,68)	(83,53)
7	110,96	(110,18)	110,97	—	—
9	137,52	(138,06)	137,65	137,58	137,50
11	163,42	163,54	(163,45)	163,25	163,60
13	188,44	(188,94)	188,40	188,40	188,30
15	213,53	—	—	213,37	—

Banden sind nämlich in jeder Hinsicht den entsprechenden 0 → 0-Banden analog, nur schwächer und dadurch weniger vollständig beobachtet. Die Bande $2p^1 - 3d^1$ wurde schon in I. mitgeteilt, so daß nun alle 1 → 1-Banden der Komplexe $2p - 3\delta$ und $2p - 4\delta$ bekannt sind, mit Ausnahme von $2p^1 - 4y^1$. Diese Bande ist auch vorhanden, konnte aber wegen der Unübersichtlichkeit des Spektrums an der betreffenden Stelle noch nicht mit genügender Sicherheit identifiziert werden.

Da alle bisher bekannten Banden, welche den $2p$-Term als Endterm haben, 0 → 0- und 1 → 1-Banden sind, ist es unmöglich, hieraus die Oszillationsfrequenzen zu berechnen. Diese konnten in I. nur bis auf eine gemeinsame Konstante a bestimmt werden. Um a zu bestimmen, ist es nötig, wenigstens eine 1 → 0- oder 0 → 1-Bande zu kennen. Diese Banden scheinen aber bedeutend schwächer zu sein als die entsprechenden 1 → 1-Banden, worüber man sich nach Franck und Condon bei einem Übergange, wobei sich der Kernabstand fast nicht ändert, nicht zu verwundern braucht.

In der Nähe von H_β befindet sich nun eine Linienfolge, die ihrer Lage nach als $2p - 4z$, 0 → 1 angesehen werden kann. Um Sicherheit darüber zu bekommen, kann man wie folgt zu Werke gehen. Aus den 0 → 0- und 1 → 1-Banden kennt man die Rotationsterme $2p^0(j)$ und $2p^1(j)$ als Funktion von j bis auf eine Konstante und kann also die Lage der Linien der 0 → 1-Bande bis auf eine gemeinschaftliche Konstante berechnen. Ist nun die in Frage kommende Bande wirklich die 0 → 1-Bande, dann wird sich ein solcher Wert der Konstanten finden lassen, daß die berechneten Linien mit den beobachteten übereinstimmen.

In der folgenden Tabelle 7 sind die so berechneten Linien mit den beobachteten verglichen, und es zeigt sich, daß die Übereinstimmnng so gut ist, daß kaum noch an der Interpretation der Bande gezweifelt werden kann. Die höheren Linien sind durch den Halo von H_β verdeckt, der

Tabelle 7.

Bande λ 482 mμ. $2p\,(n = 1) - 4z\,(n = 0)$.

m	Q-Zweig			m	R-Zweig		
	$\nu_{beob.}$	I	$\nu_{ber.}$		$\nu_{beob.}$	I	$\nu_{ber.}$
3	20 682,64	1	20 682,46	2	20 725,05	2 D	20 725,24
5	632,77	2 d	632,51	4	—	—	703,91
7	579,45	2	579,37	6	679,72	4	679,74
				8	654,23	4	654,25
				10	628,04	3	628,09
				12	601,80	3	601,76

auf der betreffenden Platte relativ stark war. Der Grund, warum wir diese Methode zur Identifizierung der Bande anwenden, ist, daß wegen der Spärlichkeit der Daten und der zu erwartenden Schwäche des Q-Zweiges Kombinationsbeziehungen zu unsicher sind.

Man kann mit den so erhaltenen Resultaten nun die übrigen $0 \rightarrow 1$- und $1 \rightarrow 0$-Banden ausrechnen. Wir konnten keine der $1 \rightarrow 0$-Banden mit Sicherheit identifizieren. Sie sind offenbar zu schwach, um auf unseren Platten wahrgenommen werden zu können. Dagegen sind viele der zu den $0 \rightarrow 1$-Banden gehörigen Zweige vorhanden, wodurch die Richtigkeit der Zuordnung der Bande 482 bestätigt wird. Da aber das Material nicht ausreicht, um die $0 \rightarrow 1$-Banden lückenlos zu finden, und wir erwarten können, daß die neu aufgenommenen Platten, die augenblicklich noch nicht zur Analyse zur Verfügung stehen, bedeutend vollständigere Resultate geben werden, verschieben wir die Mitteilung dieser Banden auf die nächste Arbeit*.

Die in Tabelle 8 von I. unbestimmt gelassene Konstante a wird nun $-15{,}0$, so daß die Oszillationsdifferenzen für die betreffenden Terme werden:

	$3s$	$4s$	$2p$	$3d$
$\omega_0 =$	1655,8	1637,8	1699,4	1637,0

Diese Werte können nun mit denen der übrigen s- und p-Terme direkt verglichen werden. Die Oszillationsdifferenzen für die 3δ- und 4δ-Terme können nur mit einiger Genauigkeit berechnet werden, wenn die Nullinien der Banden bekannt sind. Wir geben sie deshalb zusammen mit den übrigen Konstanten dieser Banden in einer anderen Mitteilung.

---

* Anmerkung bei der Korrektur. Die neuen Platten sind inzwischen gemessen und analysiert worden. Die Banden $2p^1 - 4d^0$, $4x^0$, $4y^0$, $4z^0$ sind alle anwesend. Ebenso im Roten einige Banden des $2p^1 - 3\delta^0$-Komplexes. In der Gegend um λ 5400 Å.-E. findet man auch schwach die Banden des $2p^0 - 3\delta^1$-Komplexes. Die Konstante k wird nach den neuen Messungen ungefähr 0,3 cm^{-1} größer, so daß dieser Betrag von den angegebenen Oszillationsdifferenzen abgezogen werden muß.

Über die Messung der inneren Reibung der Metalle, insbesondere des Quecksilbers.

Vorläufige Mitteilung.

Von **F. Sauerwald** und **W. Radecker** in Breslau.

(Eingegangen am 7. April 1929.)

Das Fehlen einer erheblichen Gleitung an Quecksilber, die Hagenbachsche Korrektur.

Für die Messung der inneren Reibung von flüssigen Metallen* ist von grundlegender Bedeutung die Frage, ob die Metalle bei den beobachteten Fließvorgängen an den Gefäßwänden, in denen die Messungen vorgenommen werden, haften oder nicht haften. Nachdem man früher aus der Mehrzahl der Versuche geschlossen hatte, daß die Haftung des Quecksilbers an den Gefäßwänden so weit geht, daß Übertragungen gewöhnlicher Meßmethoden keine Schwierigkeiten machen, ist von Tammann und Hinnüber** diese Voraussetzung in Frage gestellt worden. Von Erk*** wurde dann das gesamte Material einer Sichtung unterzogen mit dem Ergebnis, daß die von Tammann und Hinnüber in Frage gestellten Voraussetzungen doch wieder als im wesentlichen zutreffend bezeichnet wurden. Am zweckmäßigsten erscheint es, die Frage durch Anstellung neuer Versuche zu klären. Solche sind schon vor einiger Zeit von uns vorgenommen worden; da die ausführliche Veröffentlichung, die auch noch andere Untersuchungen zum Gegenstand hat, sich noch längere Zeit hinzögern dürfte, ist vielleicht eine vorläufige kurze Mitteilung der hierher gehörigen Ergebnisse nicht ohne Interesse****.

1. Die Frage der Haftung oder Gleitung wird häufig in Verbindung gebracht mit der Frage der Benetzung. Wir haben zunächst untersucht, wie groß denn die Adhäsion von Quecksilberoberflächen, die nicht benetzen, z. B. an Glas ist, bzw. ob eine solche überhaupt vorliegt. Es zeigt sich nun, daß das Abreißen von Glasplatten, die auf Quecksilberoberflächen aufgelegt wurden, tatsächlich sehr erhebliche Kräfte erfordert,

---

* Vgl. ZS. f. anorg. Chem. **135**, 255, 1924; **157**, 117, 1926; **161**, 51, 1927.
** Ebenda **167**, 230, 1927.
*** ZS. f. Phys. **47**, 886, 1928.
**** Die Materialien der Gefäße waren Glas, Quarzglas und Kupfer.

daß also die Tatsache der Nichtbenetzung nicht etwa identisch ist mit dem Fehlen von Adhäsionskräften zwischen den betreffenden Oberflächen*.

2. Wenn eine Gleitung z. B. beim Durchfluß durch Kapillaren stattfindet, also immerhin die vorhandene Adhäsion nicht ausreichen sollte, um eine Gleitung völlig zu verhindern, so sollte man erwarten, durch Vergrößerung der Adhäsionskräfte die Gleitung zu verringern, also einen Durchfluß zu verlangsamen. Die Vergrößerung der Adhäsionskräfte wurde von uns angestrebt, indem wir einen Kapillarapparat als elektrischen Kondensator ausgestalteten, bei dem das fließende Quecksilber die eine Belegung, auf der Außenwand angeklebtes Stanniol die andere Belegung bildete, die beide so stark aufgeladen wurden, wie es der Durchschlagswiderstand des Glases erlaubte. Es zeigte sich, daß in einem solchen Kapillarapparat das Quecksilber nicht über die Fehlergrenze hinausgehend langsamer floß als in dem nicht aufgeladenen Kondensator. Vorher war in ähnlichen Versuchen wie unter 1. festgestellt worden, daß durch Ausbildung solcher Kondensatoren die Adhäsion wesentlich verstärkt werden kann.

3. Wenn die Frage der Gleitung mit derjenigen der Benetzung eindeutig zusammenhinge, könnte man auch erwarten, die Adhäsionswirkung durch Einschaltung einer sowohl Quecksilber als auch das Kapillarmaterial benetzenden Flüssigkeit die Adhäsion zu vergrößern. Es wäre zu erwarten gewesen, daß die Durchflußzeit auf diesem Wege, wenn die innere Reibung des Quecksilbers tatsächlich sehr viel größer wäre als bisher immer angenommen, sehr gegenüber dem trocknen Durchfluß verlängert wird. Dabei ist eine Beeinflussung der Durchflußzeit durch die Dicke eines Flüssigkeitsfilms nicht zu erwarten. Wir führten Versuche sowohl mit Wasser als auch mit Glyzerinlösung aus. Im letzteren Falle wurde eine Lösung gewählt, deren innere Reibung gleich der von Tammann und Hinnüber für Quecksilber angegebenen ist. Es zeigte sich keine wesentliche Veränderung der Durchflußzeit durch diese Maßnahmen.

4. Wir haben ferner die Durchflußversuche von Tammann und Hinnüber durch Kupferkapillaren wiederholt. Bei diesen Versuchen wurde das von Tammann und Hinnüber festgestellte Resultat, daß im Laufe der Zeit, wenn Gelegenheit zur Amalgamation gegeben wird, die Durchflußzeit sehr stark anwächst, bestätigt, jedoch konnte ein Konstantwerden bei einem bestimmten Werte nicht festgestellt werden, sondern schließlich ging überhaupt kein Quecksilber durch die Kapillare mehr hindurch. Die Möglichkeit, die Kapillare mehr oder weniger lange offen

* Hier ist übrigens an Überlegungen über die Anwendbarkeit der Adhäsionsplattenmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung zu erinnern.

zu halten, zeigte sich als abhängig von der Reinigung des im Kapillarapparat vorhandenen Quecksilbers. Man könnte auf einen stabilen Endzustand in der Kapillare offenbar nur dann rechnen, wenn ein heterogenes Zustandsfeld in dem Zustandsdiagramm Quecksilber-Kupfer bestände, in dem ein gesättigter Kupfermischkristall mit einer flüssigen Lösung im Gleichgewicht ist. Ein solches Zustandsfeld existiert jedoch nicht, sondern es bilden sich intermediäre Kristallarten. Von vornherein liegt die Möglichkeit vor, daß diese Kristallarten in der flüssigen Phase suspendiert werden, und es zeigt sich auch, daß aus dem durchgeflossenen Quecksilber sich metallische Niederschläge bilden können. Es ist also immer die Möglichkeit gegeben, daß die Verlängerung der Durchflußzeit durch die Bildung dieser Produkte hervorgerufen wird.

5. Bei Ausführung von Schwingungsversuchen mit amalgamierten Gefäßen ist die Gefahr einer Beeinträchtigung des Bewegungsvorganges durch Amalgamationsprodukte nicht so groß. Wir führten deshalb vergleichende Schwingungsversuche in amalgamierten und nichtamalgamierten Kupfergefäßen durch. Es zeigte sich hierbei keine wesentliche Beeinträchtigung des Schwingungsvorganges durch die Amalgamation, wie dieselbe bei sehr starker Abweichung des Wertes der inneren Reibung für Quecksilber von dem bisher bestimmten zu erwarten gewesen wäre.

6. Neue Durchflußversuche, wie früher (l. c.) beschrieben, gaben in absoluter Bestimmung den bisher als richtig angenommenen Wert der inneren Reibung des Quecksilbers. Das früher auch von anderen Autoren gefundene Zutreffen des Poiseuilleschen Gesetzes ist ein starker Beweis für die Richtigkeit der bisherigen Zahlen.

Alle diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die Adhäsion des Quecksilbers an den untersuchten Gefäßwänden jedenfalls so groß ist, daß eine Gleitung in dem Umfange vermieden wird, wie die Fehlerquellen der angewendeten Meßverfahren überhaupt ausmachen. Es ist vorläufig auch damit zu rechnen, daß bei anderen Metallen die Verhältnisse nicht wesentlich anders liegen.

Sicherlich ist jedoch dieser grundsätzlich wichtigen Frage bei der Messung der inneren Reibung flüssiger Metalle dauernde Aufmerksamkeit zuzuwenden, um so mehr, als die ganze Kompliziertheit dieser Vorgänge erst neuerdings von Traube und Whang* wieder aufgezeigt worden ist.

Die Messung der inneren Reibung von Flüssigkeiten nach dem Durchflußverfahren ist neuerdings noch in der Richtung studiert worden,

* ZS. f. phys. Chem. **138**, 102, 1928.

wie groß die Hagenbachsche Korrektur anzusetzen ist. Diese Untersuchungen, insbesondere von Riemann und Herschel*, lassen darauf schließen, daß zunächst bei nichtmetallischen Flüssigkeiten der Faktor der Hagenbachschen Korrektur zu 1,12 anzusetzen ist. Wir hatten früher aus der Mehrzahl unserer Versuchsergebnisse geschlossen, daß für unsere Messungen an Metallen der Wert 1,0 der wahrscheinlichste sei. Es ist sehr gut möglich, daß bei Metallen der Wert etwas anders ausfällt als bei anderen Stoffen. Die Frage wird durch unsere laufenden Versuche weiter geklärt; bis jetzt bewährt sich durchschnittlich wie früher der Faktor 1 im Mittel besser. Die Entscheidung dieser Frage ist im jetzigen Zustand der Meßverfahren für Metalle übrigens nicht von so fundamentaler Bedeutung, da die Unterschiede bei Anwendung der beiden Faktoren die Fehlergrenzen der Messung nicht sehr wesentlich übersteigen.

Es muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß jede Kritik der Meßverfahren der inneren Reibung an Metallen, insbesondere wenn dieselben wesentlich für höhere Temperaturen bestimmt sind, mit den Besonderheiten dieser Verfahren rechnen muß. Das besondere Verhalten der Metalle und die Schwierigkeiten der Messung bei höheren Temperaturen bedingen ganz naturgemäß größere Fehler als solche Verfahren, nach denen andere Flüssigkeiten etwa bei Raumtemperatur gemessen werden, wenn nicht ganz außerordentliche Mittel aufgewendet werden. In erster Linie ist bei der Untersuchung von Metallen und Legierungen Wert darauf zu legen, daß der für notwendig erachtete Genauigkeitsgrad bei allen Versuchen im wesentlichen innegehalten wird, damit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse, die vor allen Dingen für die Konstitutionsforschung benötigt wird, gewährleistet wird.

Zusammenfassung.

Es werden vorläufig einige Versuchsergebnisse mitgeteilt, auf Grund deren angenommen werden muß, daß die bisher bekannten Werte der inneren Reibung des Quecksilbers, abgesehen von den normalen Versuchsfehlern, richtig sind. Eine Gleitung in erheblichem Ausmaße an den bisher untersuchten Gefäßwänden dürfte nicht stattfinden, und auch für andere Metalle braucht eine solche zunächst nicht angenommen zu werden. Die Beurteilung der Messung der inneren Reibung der Metalle erfordert besondere Kriterien, z. B. auch die Frage der Hagenbachschen Korrektur.

Breslau, Technische Hochschule, Lehrstuhl für Metallkunde.

* Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 46, 1928.

Die Anregungsfunktion der Quecksilberresonanzlinie 2537.

Von **W. Hanle** in Halle a. d. S.*

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1929.)

Die Intensität der Quecksilberlinie 2537 bei Elektronenstoßanregung wird in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen gemessen. Die so bestimmte Ausbeutefunktion besitzt ein Maximum etwa $1^1/_2$ Volt oberhalb der Anregungsspannung.

Einführung. Nachdem die Spektrallinien der meisten Elemente in Terme bzw. Serienschemas eingeordnet sind, steht der Spektroskopiker nunmehr vor der Aufgabe, die Intensitäten der Linien zu bestimmen. Wenn sich auch in den letzten Jahren sehr viele Arbeiten mit diesem Problem beschäftigt haben, sind unsere Kenntnisse immerhin noch recht dürftig. Und doch ist es für die Beurteilung eines Leuchtvorganges sehr wesentlich, nicht nur zu wissen, welche Linien auftreten können, sondern auch, wie stark sie erscheinen. In dieser und einigen folgenden Arbeiten sollen einige Beiträge zur Kenntnis der Intensitäten von Spektrallinien bei Anregung durch Elektronenstoß geliefert werden.

Aus den primitiven, etwa am Leuchten eines Geisslerrohres gesammelten Erfahrungen wissen wir, daß die Lichtemission eines Atoms sehr von den Anregungsbedingungen abhängt. Diese möglichst einfach zu machen, ist Sache des Experiments. Am übersichtlichsten liegen die Verhältnisse, wenn Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit in so stark verdünnten Gasen oder Dämpfen laufen, daß jedes Elektron auf seinem Wege, den es von der Elektronenquelle bis zu einer Auffangplatte zurücklegt, höchstens einmal stoßen kann. Man kann unter solchen Versuchsbedingungen einerseits den Absolutwert der Lichtausbeute pro Stoß eines Elektrons mit einem Atom bei gegebener Elektronengeschwindigkeit bestimmen, andererseits die Abhängigkeit der Lichtausbeute von der Voltgeschwindigkeit der stoßenden Elektronen, die optische Anregungsfunktion

In dieser Arbeit wird eine Bestimmung der Anregungsfunktion der ultravioletten Quecksilber-Resonanzlinie 2537 mitgeteilt. Die Lichtmessung geschah mit einer Photozelle. Diese Methode wird mit Vorteil angewandt, wenn man die Anregungsfunktion einer einzelnen oder einiger weniger Linien messen will. Eine etwa gleichzeitig, jedoch unter ganz

* Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien, Juni 1927; Verh. d. D. Phys. Ges. 8, 25, 1927.

anderen Versuchsbedingungen durchgeführte Messung von P. Bricout* steht mit unseren Ergebnissen innerhalb der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung.

Versuchsanordnung. Die Apparatur ist in Fig. 1 und 2 dargestellt. Als Elektronenquelle diente eine Äquipotentialkathode, ein mit Bariumoxyd bedecktes Nickelblech von etwa 4 mm² Fläche, das durch zwei angeschweißte 0,1 mm dicke Wolframdrähte zum Glühen gebracht wurde**. Ein ebenfalls an Nickel angeschweißter dünner Draht diente zur Potentialzufuhr (Schaltschema Fig. 2). In 1 mm Abstand befand sich die Platte P_1, die Elektronen wurden zwischen Kathode und dieser Platte durch eine variable Spannung, die an einem Potentiometer abgegriffen wurde, beschleunigt. Durch ein Loch oder einen Spalt trat ein Teil der Elektronen in den feldfreien Raum zwischen den Platten P_1 und P_2 und regte die dort befindlichen Atome zur Lichtemission an. Als Füllgas wurde Quecksilberdampf gewählt, dessen Dampfdruck so niedrig gehalten wurde, daß die freie Weglänge der Elektronen ein Vielfaches des Plattenabstandes war. Dann konnte die Zahl der Stöße proportional dem auf die Platte kommenden Elektronenstrom gesetzt werden.

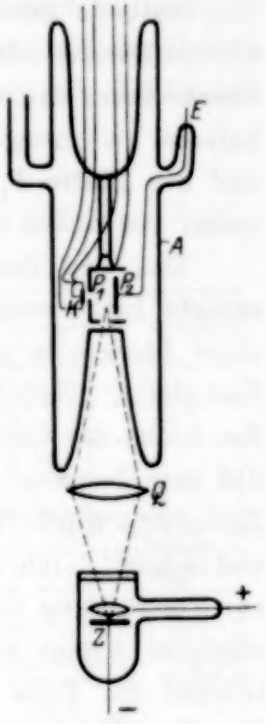


Fig. 1.

Die Platte P_2 war von einem mit P_1 verbundenen Schutzzylinder umgeben, um zu verhindern, daß vagabundierende Elektronen auf die Auffangplatte gelangten. Auch die Drahtzuführung zur Auffangplatte war bis zur Einschmelzung E durch Glasröhrchen isoliert. Alle übrigen Metallteile waren auf einem Sockel montiert, durch welchen vier Einschmelzungen gingen. Diese Art der Montierung hat sich sehr bewährt, da nach Durchbrennen der Oxydkathode das Rohr nur bei A abgeschnitten und später wieder an derselben Stelle angeblasen werden mußte. Dieses Verfahren ließ sich zehn- bis zwanzigmal an der gleichen Stelle wieder-

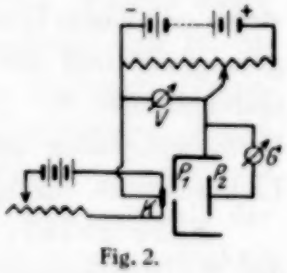


Fig. 2.

* P. Bricout, C. R. **185**, 1029, 1927.

** W. Ende, Dissertation Halle 1929.

holen. Am anderen Ende des Rohres war ein Verbundstück von Glas zu Quarz mit aufgeblasener planen Quarzplatte (geliefert von Firma Schott) angeschmolzen, um dem ultravioletten Licht den Durchtritt zu ermöglichen.

Das ganze Anregungsrohr wurde zunächst in einem elektrischen Ofen auf über 400° unter ständigem Pumpen ausgeheizt, um alle Gasreste zu vertreiben. Dann wurde Quecksilber hineindestilliert und die Oxydkathode durch starkes Glühen formiert. Um zn verhindern, daß hierbei Barium oder Bariumoxyd auf die Platten verdampft und ein nicht übersehbares und variables Kontaktpotential gibt, war während des Ausheizens und Ausglühens das Loch durch ein zwischen der Kathode K und der Platte P_1 befindliches dünnes Platinblättchen verdeckt, welches später von außen magnetisch wegbewegt wurde.

Das von dem Elektronenstrahl zwischen den Platten P_1 und P_2 erregte Licht wurde vermittelst einer Quarzlinse Q auf die Kathode Z einer Photozelle abgebildet. Als lichtempfindliche Schicht diente eine Zinkplatte. Zink hat den Vorteil, daß es auf sichtbares Licht, also auch das Licht der Glühkathode und diffuses Tageslicht, nicht anspricht, so daß man bequem im schwach erleuchteten Zimmer arbeiten kann. Die Zinkplatte wurde kurz vor dem Evakuieren der Zelle blank geschmirgelt und später durch eine Entladung in Wasserstoff aktiviert. Als Füllgas zur Verstärkung des Photostromes durch Stoßionisation diente vorher gereinigtes Argon von einigen zehntel Millimeter Druck. Die Empfindlichkeit der Zelle ließ nach einiger Zeit nach, wohl infolge der Kittdämpfe. Die Spannung an der Photozelle betrug einige 100 Volt.

Gemessen wurde erstens der der Lichtintensität proportionale Photostrom mit einem Quadrantelektrometer, zweitens der auf die Auffangplatte gelangende und der Stoßzahl proportionale Elektronenstrom mit einem Galvanometer G. Der Quotient beider Größen in Abhängigkeit von der beschleunigenden Spannung im Anregungsrohr gibt direkt die relative Lichtausbeute, die optische Anregungsfunktion.

Meßergebnis. In Fig. 3 ist die so gemessene Anregungsfunktion der Hg-Resonanzlinie 2537 dargestellt. Hierbei sind die abgelesenen Voltwerte um das Kontaktpotential Kathode — Auffangelektrode verschoben, so daß die Kurve bei der Anregungsspannung die Abszisse schneidet. Die Ausbeute steigt zunächst linear an, erreicht nach etwa $1^1/_2$ Volt ein ziemlich scharfes Maximum und fällt dann wieder ab. Bei höheren Spannungen geben diese Messungen ein erneutes Ansteigen, doch kann dies auch durch andere Linien des Quecksilberspektrums verursacht

werden, die bei den höheren Spannungen ebenfalls angeregt werden. Nur eine spektrale Zerlegung würde dies entscheiden können.

Kontrollversuche. Sind die benutzten Elektronenströme zu groß, so treten bei den kleinen Geschwindigkeiten störende Raumladungen auf. Daher wurde die Stromstärke nicht über einige 10^{-6} Amp. pro cm² gewählt. Es wurde kontrolliert, ob hierbei die Lichtstärke noch proportional der Stromstärke ist. Abweichungen von der Linearität waren erst bei höheren Stromstärken bemerkbar. Da der Quecksilberdampf bei dem benutzten Dampfdruck die Linie 2537 sehr stark absorbiert, kommt nur der Rand der Linie zur Messung. Sollte sich etwa die Linie bei

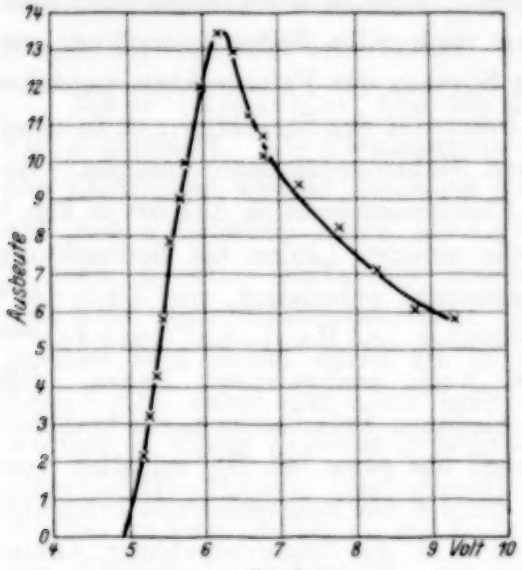


Fig. 3.

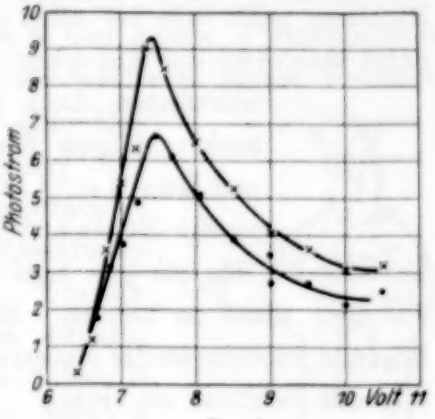


Fig. 4.

wachsender Voltgeschwindigkeit verbreitern, so würde dies einen Anstieg der Anregungsfunktion vortäuschen. Um zu kontrollieren, wieweit dieser Effekt hier vorhanden war, wurde zwischen Anregungsrohr und Photozelle ein Absorptionsgefäß mit Quecksilberdampf von niedriger Temperatur gestellt und abwechselnd mit und ohne Gefäß gemessen. Fig. 4 zeigt zwei so erhaltene Meßreihen. Die Schwankungen während dieser Versuche waren ziemlich groß. Doch läßt sich sagen, daß innerhalb der vorliegenden Meßgenauigkeit ein Einfluß der Elektronengeschwindigkeit auf die Breite der angeregten Linie nicht zu erkennen ist. Eine genauere Untersuchung, die sich auch auf einen größeren Geschwindigkeitsbereich erstrecken soll, ist im hiesigen Institut im Gange.

Die Mittel zur Anschaffung der Quarzapparate verdanke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Halle, Physikalisches Institut der Universität, 31. März 1929.

Bemerkung über die Intensität von Spektrallinien.

Von **W. Hanle** in Halle a. d. S.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1929.)

Ein Einfluß der Stoßrichtung auf die Intensität von Spektrallinien bei Elektronenstoßanregung wird beobachtet und diskutiert.

Man nimmt gewöhnlich an, daß das Intensitätsverhältnis mehrerer Spektrallinien, die von einem Term ausgehen, konstant ist, also unabhängig von den Anregungsbedingungen, von der Voltgeschwindigkeit der stoßenden Elektronen und von äußeren Einflüssen. Dies ist auch sicher der Fall, wenn man die gesamte Ausstrahlung nach allen Seiten betrachtet und Anomalien, hervorgebracht durch die Niveaus der Feinstruktur, zunächst ausschließt. Anders, wenn man die Intensität der Strahlung nur in einer Richtung mißt, wie bei allen üblichen Elektronenstoßanordnungen. Benutzt man etwa zur Anregung einen Elektronenstrahl in Art des in Fig. 1 skizzierten, dann sind die meisten Linien bei Beobachtung senkrecht zum Elektronenstrahl polarisiert, wie Skinner* und Quarder** bei Quecksilber, und Hanle und Quarder*** sowie Steiner**** bei Neon nachgewiesen haben. Die Ursache für den für jede Linie verschiedenen Polarisationsgrad brauchen wir hier nicht zu kennen. Es genügt das etwa bei Hg reichlich vorliegende experimentelle Material, um für die uns interessierende Intensität folgende Schlüsse zu ziehen. Es soll z. B. die Gesamtstrahlung zweier Linien die gleiche sein, jedoch soll die eine bei einer bestimmten Spannung vollständig parallel zum Strahl polarisiert, die andere unpolarisiert sein. Dann würde die polarisierte Linie bei Beobachtung senkrecht zum Elektronenstrahl um 30 % stärker erscheinen, als die unpolarisierte, bei Beobachtung parallel zum Elektronenstrahl würde sie überhaupt nicht auftreten. Im allgemeinen liegen die Verhältnisse nicht so kraß. Erstens sind die Linien bei Elektronenstoßanregung nie vollständig polarisiert, zweitens gehen die Elektronen meist etwas diffus, entsprechend Fig. 1, und drittens gibt das endliche Öffnungsverhältnis der Linsen bei der Abbildung auf einen Spektralapparat eine weitere Abschwächung des Polarisationseffektes. Immerhin dürfte bei den gebräuch-

Fig. 1.

---

* H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 642, 1926 und **117**, 224, 1928.
** B. Quarder, ZS. f. Phys. **41**, 674, 1927.
*** B. Quarder, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **9**, 45, 1928.
**** K. Steiner, ZS. f. Phys. **52**, 516, 1928.

lichen Elektronenstoßanordnungen die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von Multiplettlinien von der Anregungsspannung und der Beobachtungsrichtung wohl zu berücksichtigen sein.

Zur Orientierung wurden an einem gewöhnlichen sonst zu anderen Intensitätsmessungen benutzten Elektronenstoßrohr die Intensitäten zweier Hg-Linien, und zwar von 3663 ($2\,^3P_2 - 3\,^1D_2$) und 3132 ($2\,^3P_1 - 3\,^1D_2$) parallel und senkrecht zur Elektronenstoßrichtung verglichen. Skinner gibt für diese Linien bei einer Geschwindigkeit der Elektronen von 16 Volt einen Polarisationsgrad von etwa 40 % senkrecht bzw. 28 % parallel zum Strahl an. Erwartet wurde dementsprechend, daß das Intensitätsverhältnis von 3663 zu 3132 wesentlich größer ist bei Beobachtung parallel zum Strahl, als senkrecht zum Strahl.

Experimentelles: Das für die Beobachtung benutzte Rohr ist in Fig. 2 skizziert. Als Elektronenquelle diente eine Äquipotentialkathode. Die Elektronen wurden zwischen Kathode K und Anode A beschleunigt und traten teilweise durch ein Loch in den feldfreien Raum zwischen A_1 und A_2 ein. Beobachtet wurde das eine Mal senkrecht zum Elektronenstrahl, das andere Mal parallel zum Strahl durch ein in A_2 angebrachtes Loch. Die durch das Loch laufenden Elektronen wurden in einem Zylinder Z abgefangen. Um die ultravioletten Linien photographieren zu können, wurden an zwei Stellen an das Rohr plane Platten P aus Ultravitglas aufgesetzt, das bis etwa 2800 Å sehr gut durchlässig ist und sich ohne Schwierigkeit mit Thüringer Glas (Firma Gundelach) verbinden läßt*. Die beschleunigende Spannung betrug 16 Volt. Dampfdruck, etwa $^1/_{1000}$ mm Hg, und Stromdichte wurden so klein gewählt, daß eine Absorption der Linien im angeregten Quecksilberdampf praktisch unmöglich war. Die Intensitätsmessung geschah mittels eines Stufenabschwächers und eines lichtstarken Quarzspektrographen.

Fig. 2.

Ergebnis: Aus zwei Messungen ergab sich, daß bei Beobachtung parallel zum Strahl die Linie 3663 verglichen mit 3125 um 10 % stärker war, als bei Beobachtung senkrecht zum Strahl. Dies zeigt also zunächst qualitativ, daß das Intensitätsverhältnis zweier von einem Term ausgehenden Multiplettlinien tatsächlich nicht konstant ist. Bei anderen Linien konnte

* Für die Überlassung planer Platten aus Ultravitglas bin ich der Firma Hirsch, Kunzendorf (Niederlausitz), sehr verbunden.

bei Beobachtung parallel zum Strahl auch eine Schwächung festgestellt werden, beispielsweise bei 5461. Auf eine quantitative Bestimmung wurde verzichtet, da man das Intensitätsverhältnis aus den von Skinner und Quarder angegebenen Werten des Polarisationsgrades und den geometrischen Verhältnissen jeweils bestimmen kann. Für einen idealen geradlinigen Elektronenstrahl ergibt sich folgendes:

Sei J_p die Intensität des senkrecht zum Elektronenstrahl emittierten und parallel zu diesem Strahl polarisierten (= schwingenden) Lichtes, J_s die Intensität des in der gleichen Richtung emittierten, aber senkrecht zum Strahl polarisierten Lichtes, so ist der Polarisationsgrad bei Beobachtung senkrecht zum Strahl definiert als

$$\pi = \frac{J_p - J_s}{J_p + J_s}.$$

Bezeichnen wir die Gesamtintensität des in Richtung senkrecht zum Strahl emittierten Lichtes mit J_1, die Gesamtintensität des in Richtung des Strahles emittierten Lichtes mit J_2, so gilt

$$J_1 = J_p + J_s,$$
$$J_2 = 2\,J_s.$$

Damit wird

$$\pi = \frac{J_1 - J_2}{J_1}$$

und weiter daraus

$$\frac{J_2}{J_1} = 1 - \pi.$$

$\frac{J_2}{J_1}$ gibt das uns interessierende Verhältnis der Lichtintensitäten parallel und senkrecht zum Strahl. Es kann nach dieser Formel einfach aus dem gegebenen Polarisationsgrad berechnet werden. Für parallel zum Strahl polarisiertes Licht ist der Polarisationsgrad gemäß Definition positiv, und daher die Lichtemission in Richtung parallel zum Strahl schwächer als senkrecht dazu. Ist das Licht senkrecht zum Strahl polarisiert, der Polarisationsgrad also negativ, so überwiegt die Ausstrahlung in Richtung des Elektronenstrahls.

Zum Beispiel gibt der von Skinner bei 3132 gemessene Polarisationsgrad von + 28 % ein Intensitätsverhältnis $\left(\frac{J_2}{J_1}\right)_{3132} = 0{,}7$, bei 3663 beträgt der Polarisationsgrad — 40 %, damit wird $\left(\frac{J_2}{J_1}\right)_{3663} = 1{,}4$. Ver-

gleicht man das Intensitätsverhältnis der beiden Linien $\frac{J_{3132}}{J_{3663}}$ bei Beobachtung in Richtung des Elektronenstrahls $\left(\frac{J_{3132}}{J_{3663}}\right)_2$ und senkrecht dazu $\left(\frac{J_{3132}}{J_{3663}}\right)_1$, so wird im günstigsten Fall (absolut paralleler Elektronenstrahl, niedrigster Dampfdruck, Abwesenheit äußerer Felder u. a.)

$$\left(\frac{J_{3132}}{J_{3663}}\right)_2 : \left(\frac{J_{3132}}{J_{3663}}\right)_1 = 0{,}5.$$

Bei einem diffusen Elektronenstrahl verwischt sich diese Differenz teilweise, und praktisch beträgt der Unterschied des Intensitätsverhältnisses der Linien 3132 und 3663 bei Beobachtung parallel und senkrecht zum Elektronenstrahl statt der theoretischen 50% nur einige 10%, wie der oben mitgeteilte Versuch zeigt.

Der hier benutzte Quarzspektrograph war von Herrn Prof. Hertz aus Mitteln der Notgemeinschaft angeschafft und mir für diese Versuche freundlicherweise überlassen worden, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

Halle a. d. S., Physikal. Institut der Universität, 31. März 1929.

Über die Absorptionsbanden der Fixsternspektren.

Von **Rupert Wildt** in Bonn.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. März 1929.)

Unter bandenspektroskopischen und thermochemischen Gesichtspunkten wird die Existenz und Nachweisbarkeit von Molekülen in den Sternatmosphären betrachtet.

Die Spektren der Fixsterne späteren Typs (G–M, S, R–N) zeigen zahlreiche Bandenabsorptionen, die erst zum geringen Teil identifiziert sind. Eine Übersicht über die bisher nachgewiesenen Verbindungen findet man in der Monographie von C. H. Payne, „Stellar Atmospheres". Für eine zusammenfassende Darstellung der Fortschritte der Bandenspektroskopie im letzten Jahrzehnt sei auf die Arbeiten von R. Mecke und M. Guillery* und auf den „Report on Molecular Spectra in Gases", herausgegeben vom National Research Council, verwiesen. 1924 gab Baxandall ein Verzeichnis der noch nicht identifizierten Banden in Sternspektren**. Einwandfrei festgestellt sind:

BO	AlO	TiO	ZrO
C_2	CH	CN	
NH	OH	MgH	CaH

Die chemischen Formeln dieser Moleküle weichen von den sonst bekannten ab, doch müssen sie als verbürgt gelten. Denn die Bandenspektren liefern verschiedene Kriterien (Kernschwingung, Trägheitsmoment, Feinstruktur, Isotopieeffekt) zur sicheren Feststellung des Trägers. Die vier letzten Hydride sind bisher nur im Sonnen- bzw. Fleckenspektrum nachgewiesen. Die selektive Durchlässigkeit der Erdatmosphäre und die spektrale Empfindlichkeit selbst sensibilisierter Platten beschränkt den der Beobachtung zugänglichen Teil des Spektrums auf das Gebiet von λ 290 mμ bis λ 1 μ. Gut untersucht ist nur die mit Glasoptik und gewöhnlichen photographischen Platten erreichbare Zone von λ 380 mμ bis λ 500 mμ. Vielfach ist auch die Dispersion ziemlich gering gewesen, so daß schwache Banden leicht verschwanden. Der Identifizierung weiterer Molekülspektren in den Sternen steht vor allem die gegenseitige Überlagerung der Banden im Wege. Diese Überlagerung führt bekanntlich bei den kühlsten Sternen zur kontinuierlichen Auslöschung des ganzen Ultra-

* Phys. ZS. **26**, 217, 1925; **28**, 479—514, 1927.

** Monthl. Not. **84**, 568, 1924.

violetts oder gar Violetts. Mit genügender Intensität erscheinen außerdem meist nur die im Kantenschema eines Bandensystems in der Nähe der (0–0)-Bande liegenden Teilbanden, ja bei vielen Hydriden sind überhaupt nur die (0–0)-Banden bekannt.

Anregung und Bandenintensitäten. Ungeachtet der Unvollständigkeit des Beobachtungsmaterials wird die Deutung des Auftretens bzw. Fehlens bestimmter Bandenspektren versucht werden müssen. Für die Atomspektren hat Saha die Richtung gewiesen. Der spektroskopische Nachweis eines Elements in den Sternen ist an zwei Bedingungen geknüpft: 1. sein Resonanzspektrum muß im astronomisch zugänglichen Spektralbereich liegen, oder die Temperatur muß groß genug sein, um die zum Übergang zwischen höheren Termen gehörigen Spektren (im astronomisch erreichbaren Spektralbezirk) anzuregen; 2. der Träger des Spektrums muß in genügender Konzentration vorhanden sein; das ist eine Frage der relativen Häufigkeit der Elemente und der Größe ihrer Ionisationsenergie (eventuell erhält man das Spektrum des ionisierten statt des neutralen Atoms). Die Übertragung dieser Prinzipien auf Molekülspektren ist naheliegend; doch sind die Verhältnisse hier im einzelnen etwas anders. Im Vergleich zu den Atomen haben die Moleküle nur wenige Elektronenterme, dafür aber die große Zahl von angeregten Zuständen der Rotations- und Schwingungsenergie. Die Elektronentermsysteme der Gasmoleküle sind noch sehr unvollständig bekannt. Indessen spielen angeregte Zustände eben nicht die Rolle wie bei Atomspektren. Unter den Spektren der oben genannten elf Moleküle, die in den Sternen sicher nachgewiesen sind, entstehen fünf durch Absorption aus dem Grundzustand (C_2, CH, CN, OH, BO), bei den übrigen ist das ebenfalls wahrscheinlich. Absorptionsspektren, die von angeregten Zuständen eines Moleküls ausgehen, sind bisher in Sternen nicht aufgefunden, ebensowenig Funkenspektren, wenn man von den CO^+- und N_2^+-Banden in Kometen absieht, die aber nicht hierher gehören und höchstwahrscheinlich durch Korpuskularstrahlen hervorgerufen werden. Die wenigen bekannten Molekülfunkenspektren (CO^+, N_2^+, O_2^+, H_2^+?) können thermisch gar nicht angeregt werden, weil die Ionisierungsenergien dieser Moleküle viel größer sind als ihre Dissoziationsenergien; Temperatursteigerung würde einfach den Zerfall in freie Atome herbeiführen. Allgemein läßt sich die Stabilität von Molekülen bei hohen Temperaturen auf Grund der Nernstschen Gleichgewichtsformel berechnen. Nachweisen kann man ein Molekül in den Sternen aber nur, wenn es ein leicht anregbares Spektrum im astronomisch zugänglichen Gebiet hat. So erklärt sich die Abwesenheit vieler

Verbindungen (z. B. SiO, NO), denen nach chemischen Gesichtspunkten Existenzfähigkeit bis zu hohen Temperaturen zugeschrieben werden muß; ihre Spektren liegen eben im unzugänglichen Ultraviolett. Auf Einzelfragen des chemischen Gleichgewichts in den Sternatmosphären wird weiter unten eingegangen werden.

Um die Intensitäten von Atomlinien in den Sternspektren als Temperaturfunktion aus der Ionisationstheorie (vgl. Payne, a. a. O.) zu berechnen, braucht man wesentlich nur die Anregungsenergien und den Druck des Elektronengases in der Sternatmosphäre zu kennen. Rein formal lassen sich für ein Molekülspektrum ähnliche Formeln (unter Berücksichtigung der vermehrten Freiheitsgrade eines Moleküls gegenüber einem Atom) angeben. Dann sind die Partialdrucke der das betreffende Molekül konstituierenden Atome einzuführen. Dadurch werden die Formeln für die astrophysikalische Anwendung praktisch ziemlich wertlos. Da die gleichen wenigen Atomarten zahlreiche Verbindungen miteinander eingehen, können in Temperaturgebieten, wo bereits Molekülbildung eintritt, die Partialdrucke der freien Atome nicht mehr beliebig gewählt und als unabhängige Variable betrachtet werden, da sie sich ja gegenseitig bedingen. Die Aufgabe führt auf ein simultanes Gleichungssystem, das praktisch unlösbar ist; es erscheint also unmöglich, das Intensitätsmaximum eines bestimmten Bandensystems in der Temperatursequenz der Spektraltypen zu berechnen, weil man zu tief in den Chemismus der Sternatmosphären gerät. Die Intensitätsverteilung auf die einzelnen Teilbanden des gleichen Bandensystems behandelte Condon theoretisch*. Vorläufig liegt aber kaum Beobachtungsmaterial vor. Hogg machte einige Angaben über die relativen Intensitäten der Teilbanden des TiO-Spektrums**. Aus dem Intensitätsmaximum einer Teilbande (Verteilung der Rotationsenergie) beim Cyanspektrum versuchte Birge*** die Temperatur der Sonne (umkehrende Schicht) abzuleiten; doch befriedigen die numerischen Resultate noch nicht.

Spektra der Oxyde. In Tabelle 1 sind die Oxyde der in den Sternen verbreitetsten Elemente zusammengestellt, soweit ihre Spektra im Laboratorium einigermaßen analysiert sind. Spalte 2 enthält die Frequenz der (0–0)-Bande jedes einzelnen Bandensystems in cm^{-1}, Spalte 3 die Dissoziationsenergien der Oxyde (beim Zerfall in freie Atome im Gaszustand) in kcal pro Mol, wie sie aus den Konvergenzpunkten der

* Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.
** Popular Astronomy **36**, 236, 1928.
*** Ap. J. **55**, 273, 1920.

Bandenzüge des Grundzustandes geschätzt werden können (vgl. weiter unten). Für Kohlenoxyd und Stickoxyd stimmen diese Werte innerhalb der Fehlergrenzen der spektroskopischen Methode mit den thermochemisch gemessenen Bildungsenergien überein. Auch beim Calciumoxyd führt eine Überschlagsrechnung (Abschätzung der Sublimationswärmen) zu naher Übereinstimmung der thermochemischen und spektroskopischen Zahlenwerte, d. h. der Endzustand des Bandensystems ist wahrscheinlich der Grundzustand. Bei den übrigen Oxyden fehlen die notwendigen Daten (Molarwärmen, Schmelz- und Siedepunkte zur Abschätzung der Schmelz- und Verdampfungswärmen auf Grund der Troutonschen oder einer analogen Regel). Soweit also die betreffenden Spektra im Laboratorium nicht auch in Absorption erhalten sind, ist es nicht ausgeschlossen, daß es sich um angeregte Molekeln handelt und die wahren Dissoziationsenergien daher größer sind.

Tabelle 1.

	ν_0	D		ν_0	D		ν_0	D
BO . .	23 650	215	AlO . .	20 646	95	VO . .	17 424	120
CO .	64 737	260	SiO . .	42 643	180	CrO . .	16 520	115
	48 530		PO . .	40 611	160		15 500	
	35 390		SO . .	36 890	140	MnO .	17 906	100
	22 156		CaO . .	23 057	130	SrO . .	24 638	75
NO .	44 076	180	TiO . .	19 350	160	ZrO . .	—	150
	45 486					BaO . .	14 664	—

In der astrophysikalischen Literatur ist die Meinung weit verbreitet, daß CO in den N-Sternen nachgewiesen sei. Payne beruft sich hierfür auf die Beobachtungen von Hale, Ellermann und Parkhurst* und Shane**, die sich aber nur auf das Swanspektrum beziehen. Dies wurde von Baly fälschlich dem Kohlenoxyd zugeschrieben, und dessen Angaben sind immer weiter zitiert worden. Das Elektronentermsystem des CO gehört zu den bestbekannten. Den Grundzustand bildet ein 1^1S-Term. Im astronomisch erreichbaren Spektralgebiet liegen nur die Ångströmbanden, die dem Übergang 2^1S–2^1P entsprechen. Der Übergang vom Grundzustand in den Endzustand der Ångströmbanden liefert die sogenannte vierte positive Kohlengruppe (1^1S–2^1P), die im astronomisch nicht zugänglichen Ultraviolett ($\nu_0 = 64\,737\ \mathrm{cm}^{-1}$) liegt, und erfordert die beträchtliche Anregungsenergie von 8,0 Volt. Bei den späten Spektraltypen kann also CO gar nicht in Absorption auftreten.

* Lick Obs. Publ., Vol. II, 1903.
** Lick Obs. Bull. Nr. 329, 1919.

Die Dissoziationsenergie des Kohlenoxyds ($D \approx 260$ kcal) ist beträchtlich größer als die des Cyans ($D \approx 210$ kcal). Die obere Temperaturgrenze der Sichtbarkeit der Cyanbanden liegt nach Lindblad* ungefähr bei F5. Ein Vergleich zwischen der Temperaturbeständigkeit zweier Kohlenstoffverbindungen ist sicher erlaubt. Dazu ist der Partialdruck des Sauerstoffs wahrscheinlich bedeutend größer als der des Stickstoffs, wenn man die Analogie zur terrestrischen Häufigkeit heranzieht, und wirkt im Sinne vermehrter CO-Bildung. Die Ångströmbanden wären also noch am ehesten in den früheren Spektraltypen zu erwarten, doch sind sie bisher nicht beobachtet.

Aus Analogie zu TiO_2 und ZrO_2 sagte Payne die Existenz von SiO_2 in den Sternspektren voraus. Inzwischen hat sich gezeigt, daß die charakteristischen Banden der M- und S-Sterne den Monoxyden von Titan und Zirkon zukommen. Chemisch sind diese bisher nicht faßbar. Doch hat Bonhoeffer gasförmiges Siliciummonoxyd im Gleichgewicht mit Dioxyd, sowie Kohle und Kohlenoxyd als reduzierende Agenzien auf spektroskopischem Wege nachgewiesen**. Die Banden des SiO liegen alle im unzugänglichen Ultraviolett, für den astronomischen Nachweis bestehen also keine Aussichten, obwohl diese Verbindung sicher sehr häufig ist. Das Kantenschema des TiO teilen Birge und Christy mit***. Die gleichen Autoren schließen aus der Analyse der (0–0)-, (0–1)- und (1–0)-Banden auf einen ^3P–^3P-Übergang und nehmen an, daß der Endzustand nicht der Grundzustand des Elektronentermsystems ist****. Das ZrO-Spektrum ist noch nicht eingeordnet und analysiert. Im Zirkonbogen fand Bachem einige ultraviolette Banden, die er dem Oxyd zuschreibt. Diese sind im Gegensatz zu den langwelligen Banden nach Violett abschattiert. Über ein ultraviolettes Bandenspektrum des Titanoxyds scheint nichts bekannt zu sein. Die Dissoziationsenergie von ZrO kann mit Hilfe der Beziehung $\nu^2 \cdot \mu = \text{const}$ (vgl. weiter unten) nach dem Werte für TiO abgeschätzt werden. Man erhält ungefähr 150 kcal, eine nur wenig kleinere Zahl als bei TiO ($D \approx 160$ kcal). Die spektroskopisch bestimmten Dissoziationsenergien von TiO und SiO dürften ziemlich genau sein, da die Relation $\nu^2 \cdot \mu = \text{const}$ unter Anschluß an die kalorimetrisch gemessene Bildungsenergie von CO nahe Übereinstimmung ergibt.

---

* Mt. Wilson Contr. Nr. 228, 1922.
** ZS. f. phys. Chem. **131**, 363, 1928.
*** Phys. Rev. **29**, 212, 1927.
**** Nature **122**, 205, 1928.

Die geringe zahlenmäßige Differenz der Dissoziationsenergie von TiO und ZrO ist wichtig zur Beurteilung ihres gemeinsamen Auftretens in den S-Sternen. Worin der physikalische Unterschied der Klasse S gegenüber der Draper-Hauptsequenz besteht, ist noch nicht klar. Merril vermutet, die S-Sterne hätten geringere Dichten bzw. bei gleicher Dichte höhere Temperaturen als die M-Riesen*. Aus den Beobachtungen an den langperiodischen Veränderlichen der Klasse S schließt Merril, daß für das Auftreten der TiO-Banden (!) in den S-Sternen eine obere Temperaturgrenze besteht. Oberhalb dieser befinden sich dann die S-Sterne mit reinem ZrO-Spektrum. Die obere Temperaturgrenze der TiO-Banden in der Hauptsequenz liegt etwa bei K 2. Mit fallender Temperatur nimmt ihre Intensität stark zu und dient als Kriterium zur dezimalen Unterteilung der Klasse M. Durch die starke Oxydbildung werden die Atomlinien des Titans erheblich geschwächt. Solange man die Banden als den Dioxyden von Titan und Zirkon angehörig ansah, war eine plausible Erklärung ihres Verhaltens in den S-Sternen auf Grund der größeren Bildungswärme des Zirkondioxyds (ZrO_2 266 kcal, TiO_2 218 kcal) möglich**. Das Zirkondioxyd dissoziiert schwerer, also ist sein Spektrum noch bei höheren Temperaturen sichtbar als das des Titandioxyds. Die Dissoziationsenergie des ZrO ist aber sogar noch etwas kleiner als die von TiO, wie oben gezeigt. Damit wird diese Erklärung natürlich hinfällig. Es bleibt nichts übrig, als auf die Anregungsbedingungen zurückzugreifen. Nach den Anregungsversuchen von King im elektrischen Ofen*** erscheinen die ZrO-Banden erst bei höheren Temperaturen als die des TiO. Damit ist nicht viel gewonnen. Warum treten in den M-Sternen keine ZrO-Banden auf? Merril gibt eine Reihe von Zirkonbogenlinien an****, die in den S-Sternen stark sind und die Russel in sein Verzeichnis der „ultimate-lines" aufgenommen hat, wenn auch die Anregungspotentiale noch nicht bekannt sind. In der Klasse M und wahrscheinlich auch N fehlen diese Linien oder sind viel schwächer. Dennoch wird man sich nur schwer zu der Annahme entschließen, die relative Häufigkeit des Zirkons sei in den S-Sternen größer als in der Klasse M. Entstehen die visuellen TiO-Banden wirklich durch Absorption

---

* Ap. J. **65**, 23, 1927.

** Vgl. die Arbeit von W. A. Roth und O. Schwartz, ZS. f. phys. Chem. **134**, 463. Die im „Landolt-Börnstein" angegebene Bildungswärme des ZrO_2 nach Weiss und Neumann ist sicher viel zu klein. Roth interpoliert aus seiner gut verlaufenden Kurve für ZrO_2 266 kcal.

*** Publ. Astr. Soc. Pacific **36**, 140, 1924.

**** Ap. J. **63**, 18, 1925.

aus einem angeregten Zustand, wie Birge und Christy behaupten, so sollten sie bei fallender Temperatur ein Intensitätsmaximum durchlaufen. In den Veränderlichen der Klasse Me nimmt die Intensität der Titanoxydbanden bis zum Minimum stark zu. Nach Joy beträgt die Temperatur von o Ceti im Minimum 1800°*. Das Intensitätsmaximum der Titanoxydbanden müßte infolgedessen bei noch tieferen Temperaturen liegen. Wenn andererseits diese Banden überhaupt schon bei so tiefen Temperaturen angeregt werden, so kann die Energiedifferenz zwischen ihrem Endzustand und dem Grundzustand des Moleküls nur gering sein. Die Klärung dieser Fragen wird erst eine weitere Untersuchung der TiO- und ZrO-Banden im Laboratorium bringen.

Kürzlich teilten Nicholson und Perrakis** die Auffindung von dem Bor angehörigen Banden im Spektrum der Sonnenflecke mit. Der Träger ist zweifelsohne das Bormonoxyd, dessen Spektrum bereits von Mulliken bei Anregung mit aktivem Stickstoff untersucht worden ist. Er fand kurze Bandenzüge mit wohlausgeprägten Kanten, die mit den höchst diffusen Banden des Fleckenspektrums gar keine Ähnlichkeit haben. Bei Anregung im Kohlebogen jedoch erhält man ein ungemein linienreiches Spektrum (Bandenlinien bis zur Laufzahl 50), in dem die Kanten völlig verschwinden, und das mit dem Spektrum von Nicholson und Perrakis identisch ist***. Bemerkenswert ist die große Dissoziationsenergie von BO ($D \approx 215$ kcal). Die terrestrische Häufigkeit des Bors ist von der Größenordnung des Lithiums, für dessen Häufigkeit in den Sternen Payne eine obere Grenze geschätzt hat (vgl. Tab. 6).

Joy beobachtete bei dem ungewöhnlich niedrigen Maximum von o Ceti im Februar 1924 eine Reihe von unbekannten Banden in Emission, die von Baxandall mit dem Spektrum des Aluminiummonoxyds identifiziert wurden****. Tabelle 2 zeigt die Stellung der astronomisch gemessenen AlO-Banden im Kantenschema.

Die (0–0)-Bande λ 4842 konnte Baxandall auch in Absorption auf einer Aufnahme von Plaskett messen. Weitere AlO-Banden koinzidieren mit Absorptionen im Spektrum von o Ceti, die Sidgreaves† und Stebbins†† schon vor längerer Zeit gemessen hatten. Die Dissoziationsenergie des

* Ap. J. **63**, 281, 1926.
** Ebenda **68**, 327, 1928.
*** Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Scheib, der im Bonner Physikalischen Institut mit einer Analyse des BO-Spektrums beschäftigt ist.
**** Monthl. Not. **88**, 675, 1928.
† Ebenda **58**, 344, 1898.
†† Lick Obs. Bull. Nr. 41, 1903.

Tabelle 2.

	0	1	2	3	4	5	6	7	
									$\rightarrow n''$
0	4842$^{\times}_{:}$	5079°							
1	4684×	4866×	5102°						
2	4470×	4672×							
3		4494×	4694×		5143°				
4			4516×	4715$^{\sim}_{:}$			5409°		
5				4537×	4736°				
6					4557×				5434˜
7						4576×			
	n'								

× Joy und Baxandall. ° Sidgreaves. ˜ Stebbins.

Aluminiumoxyds beträgt etwa 95 kcal, ist also wesentlich kleiner als die der Oxyde der zuerst besprochenen vierten Gruppe des periodischen Systems. Dazwischen liegen die Dissoziationsenergien der Oxyde von Chrom, Vanadin und Mangan. Da es sich um häufige Elemente handelt, die Oxydspektra im visuellen Spektralbereich haben, ist zu erwarten, daß diese sich in den Sternspektren werden nachweisen lassen. Am ehesten wird man die (0–0)-Banden aufzufinden hoffen können. Die (0–0)-Bande von VO fällt sehr genau zusammen mit einer schwachen Absorption λ 5738 Å.-E. in o Ceti nach Shane*. Ebendort stellt Shane sechs Koinzidenzen mit Banden, die sonst im Spektrum des Yttriums auftreten, fest. Vielleicht sind sie dem YO zuzuschreiben, jedoch ist dessen Spektrum noch nicht in ein Kantenschema eingeordnet worden. Oxydspektra der in den Sternen verbreiteten Elemente Nickel und Eisen sind nicht sicher bekannt. Hale, Ellermann und Parkhurst maßen im Spektrum des N-Sterns 152 Schjellerup eine sehr starke und breite Absorption bei λ 6270 Å.-E., die mit einer Flammenlinie des CaO nach Eder koinzidieren soll. Diese Bande paßt nicht in das von Mecke aufgestellte Kantenschema des Calciumoxyds; gehört sie wirklich zum Oxydspektrum, so dürfte sie einem anderen Bandensystem zuzuweisen sein.

Die in den Sternen verbreitetsten Metalloide sind Stickstoff, Phosphor und Schwefel. Ihre Oxyde sind wegen der großen Dissoziationsenergien (vgl. Tabelle 1) bis zu hohen Temperaturen beständig, doch liegen die Oxydspektren im astronomisch unzugänglichen Ultraviolett (Größenordnung von ν_0 40000 cm^{-1}).

Spektren von Kohlenstoffverbindungen. Über die Träger der Bandenspektren des Kohlenstoffs herrschte lange Zeit große Unklarheit.

* Lick Obs. Bull. Nr. 335, 1922.

Oben wurde bereits erwähnt, daß nur die Ångströmbanden dem CO-Molekül zuzuschreiben sind. Als Träger des Swanschen Spektrums, das die Spektraltypen R und N charakterisiert, gilt heute das Molekül C_2 (Dicarbon). Ausschlaggebend für diese Deutung ist das Auftreten alternierender Intensitäten in den Linienfolgen der einzelnen Banden. Diese Erscheinung beruht nach der neuen Quantentheorie auf den Symmetrieeigenschaften eines Moleküls aus zwei gleichen Atomen. Die Cyanbanden des Sonnenspektrums gehören wirklich dem Molekül CN an. Die zeitweise vermutete Gleichheit der Schwingungsfrequenzen der Cyanbanden und des Stickstoffs besteht nämlich nicht. Die „Kohlenwasserstoffbanden" bei λ 4300 und 3900 Å.-E. liefert das Molekül CH (Methin). Durch Überlagerung der ersten Kohlenwasserstoffbande mit atomaren Absorptionslinien entsteht nach Newall, Baxandall und Butler die bekannte Fraunhofersche Gruppe „G"*.

Die spektroskopisch geschätzten Dissoziationsenergien von C_2 und CN betragen 160 kcal und 220 kcal. Der Wert für Cyan läßt sich thermochemisch kontrollieren (kalorimetrische Verbrennungswärme, Sublimationswärme des Kohlenstoffs nach Kohn und Guckel, Dissoziationswärme des Stickstoffs nach Sponer). Man erhält in genügender Übereinstimmung 210 kcal. Für die CH-Banden fehlt bisher eine Kantenformel, so daß sich die Dissoziationsenergie spektroskopisch nicht bestimmen läßt. Doch ergibt sich die Trennungsarbeit einer C–H-Bindung aus den Verbrennungswärmen mannigfacher Kohlenwasserstoffe zu ungefähr 90 kcal**. Bemerkenswert ist noch, daß die Dissoziationsenergie des C_2-Moleküls nahe gleich der Trennungsarbeit einer dreifachen Kohlenstoffbindung ist; das Dicarbon wäre demnach als dehydriertes Acetylen aufzufassen. Der Endzustand der Swanbanden dürfte der Grundzustand des C_2-Moleküls sein. Denn La Rosa*** und neuerdings Hori**** haben das Swanspektrum auch in Absorption erhalten. Die beiden CH-Banden bei λ 4300 und 3900 Å.-E. gehören zu verschiedenen Elektronensprüngen und haben den Endzustand gemeinsam. Ob dieser der Grundzustand des Methinmoleküls ist, steht nicht fest, wird aber durch die leichte Anregung der Banden wahrscheinlich gemacht. Indessen sind ultraviolette CH-Banden von Fortrat bei λ 3143 Å.-E. und von Mc Donald bei λ 2264 und 2367 Å.-E. angegeben. Ihre Stellung im Elektronentermsystem ist

* Monthl. Not. **76**, 640, 1916.
** Vgl. K. Fajans, Ber. d. D. chem. Ges. **53**, 643, 1920.
*** Ann. d. Phys. **34**, 222, 1911.
**** Nature, 3. Juli 1926.

unbekannt. Die violetten und roten Cyanbanden haben den gleichen Endzustand, der ziemlich sicher der Grundzustand des Termsystems ist (leichte Umkehrbarkeit). Versuche über reine Temperaturanregung im elektrischen Ofen stellten Freundlich und Hochheim an*.

Nach verbreiteter Ansicht (vgl. verschiedene moderne Lehrbücher und zusammenfassende Darstellungen) schließt sich das Erscheinen der TiO- und C_2-Banden in den Sternspektren wechselseitig aus. Ältere Beobachtungen von Stebbins scheinen in Vergessenheit geraten zu sein**. Im Spektrum von α Herculis (Mb) fand er eine Absorption bei λ 4737,1 Å.-E., die sehr genau mit der (1–0)-Bande des Swanspektrums zusammenfällt. Auch die (0–0)-Bande ist angedeutet, doch könnte es sich da bei der geringen Dispersion um ein „blend" mit der (0–0)-Bande des Titanoxyds handeln. Tabelle 3 zeigt die Stellung der bisher in den N-Sternen gemessenen C_2-Banden im Kantenschema.

Tabelle 3.

n' \ n''	0	1	2	3	4
0	5165×	5635×	6188×		
1	4737×		5585˜	6120×	
2	4382×	4715×		5541˜	6059×
3		4371˜	4697×		5502˜
4				4684°	

× Shane. ˜ Hale, Ellermann und Parkhurst. ° Rufus.

Die älteren Messungen von Hale, Ellermann und Parkhurst umfaßten das rote Ende des Spektrums noch nicht, mit einer einzigen Aufnahme von 152 Schjellerup als Ausnahme. Leider ist die Dispersion sehr klein, und die Messungen sind unsicher. Bei λ 6425,3 Å.-E. geben die Autoren an „center of broad hazy band". Diese Wellenlänge fällt nahe zusammen mit einer (0–0)-Bande der komplizierten roten Gruppe von Triplettbanden, die Mecke dem C_2 zuschreibt. Im Laboratorium erhält man sie nur als Begleiter des Swanspektrums, wenn dieses sehr stark ist.

Die Cyanbanden treten sowohl in der Hauptsequenz als auch im Parallelzweig G–R–N auf. In der Hauptreihe liegt ihr Maximum nach Lindblad zwischen G 5 und K 5, in der Parallelreihe der Kohlenstoffsterne nach Shane bei R 5. Die Intensitätsschätzungen von Shane beruhen auf den drei Banden (0–0), (1–0) und (0–1). In den schwächeren

* ZS. f. Phys. **26**, 102, 1924.
** Lick Obs. Bull. Nr. 41, 1903.

Cyanbanden kommen die Intensitätsvariationen nur wenig zum Ausdruck. Tabelle 4 zeigt die Stellung der astronomisch gemessenen Cyanbanden im Kantenchema.

Tabelle 4.

	0	1	2	3	4	5	6	7
								→ n''
0	3883°	4216×	4606×					
1	3590°		4197×	4578×				
2				4181×	4553×			
3						4532×		
4							4515×	
5								4503×
	↓ n'							

° Shane. ~ Hale, Ellermann und Parkhurst. × Rufus.

Die roten Cyanbanden bei λ 7000 Å.-E. sind in den Messungen von Merril angedeutet*. Eine Verfolgung gerade der roten Cyanbanden wäre wichtig, weil sie das Verhalten des Cyans in den kühlsten Sternen, wo die violetten Banden schon durch die kontinuierliche Absorption verdeckt werden, festzustellen gestatten würde. Die obere Temperaturgrenze des Erscheinens der Cyanbanden liegt nach Lindblad bei G0–F5, was angesichts der großen Dissoziationsenergie des Cyans verständlich erscheint. Hale, Ellermann und Parkhurst weisen noch auf das Vorkommen der Cyanbanden im Typus M hin, während die C_2-Banden dort ganz fehlen.

Die Kohlenwasserstoffbande λ 4314 Å.-E. ist in den beiden Zweigen G–M und G–N der Spektralreihe zu finden. Rufus stellt ihre Intensität in seiner Sammlung typischer Sternspektren graphisch dar**. Die Maxima in den beiden Zweigen liegen bei R0 und K0. Shane schätzt das Maximum nach seinen Aufnahmen der Reihe G–N bei R3. Von N3 an ist die Bande nicht mehr sichtbar, in der Hauptsequenz ist sie in Mb noch schwach angedeutet. Die obere Grenze des Erscheinens der Kohlenwasserstoffbande liegt nach Rufus und Cannon*** bei F2. Die Beständigkeit dieses Spektrums bis zu so hohen Temperaturen ist erstaunlich. Denn die Dissoziationsenergie der CH-Molekel war oben zu 90 kcal geschätzt worden. Wenn man diese Zahl nur als einen Minimalwert ansehen will, wozu gerade in diesem Falle einige Berechtigung besteht,

* Scientific Papers Bureau of Standards Nr. 318, 1918. Die Originalarbeit war dem Verfasser nicht zugänglich.

** Publ. Univ. Obs. Michigan III, S. 258.

*** Einleitung zum neuen Draperkatalog, Harvard Ann. **91**, 7.

so könnte man sie verdoppeln, ohne die Dissoziationsenergie des Cyans zu erreichen, dessen Spektrum schon zwischen G 0 und F 5 verschwindet. Die Schwierigkeit wird dadurch nicht geringer. Einen Ausweg zeigt vielleicht die Tatsache an, daß Wasserstoff sehr viel häufiger ist als die übrigen Elemente in den Sternatmosphären. Der höhere Partialdruck des Wasserstoffs drängt die Dissoziation der Hydride zurück, relativ zu den anderen Verbindungen. Das muß auch für die Beständigkeit von CH gegenüber CN gelten. Die Frage wird unten rechnerisch näher behandelt werden. Wollte man einwenden, die hohe Sichtbarkeitsgrenze der CH-Bande würde durch die überlagerten Metallinien, die mit zum Fraunhoferschen „G"-Band gehören, vorgetäuscht, so könnte man die Grenze höchstens bis G 0 zurückverlegen. Im Sonnenspektrum ist die CH-Bande selbst sehr deutlich ausgeprägt.

Sanford* und Shane** haben in den Spektren der späteren N-Sterne acht neue Banden gemessen bei λ 5035, 4932, 4976, 4905, 4866, 4642, 4572, 4540 Å.-E. Für die letzten sechs Banden vermutet Shane einen gemeinsamen Ursprung auf Grund ihres Verhaltens (konstante relative Intensitäten). Der Verfasser versuchte diese Banden in ein Kantenschema einzuordnen. Eine Identifizierung war nicht möglich, doch zeigt die Größe der Oszillationsfrequenzen, daß es sich nur um ein Molekül geringer Masse aus den ersten beiden Perioden des periodischen Systems der Elemente handeln kann.

Hydridspektren. Mit gewissem Recht hätte schon das Molekül CH in diese Gruppe gehört. Die übrigen Hydride sind bisher nur im Spektrum der Sonne (OH, NH) und speziell der Flecken (MgH, CaH) nachgewiesen***. Eagle suchte vergeblich nach SrH und BaH im Spektrum der Sonnenflecke****. Joy fand MgH auch im Spektrum von o Ceti angedeutet, eine einwandfreie Identifizierung war nicht möglich. Eine schwache Absorptionsbande, die Joy ebenfalls im o Ceti gemessen hat, fällt genau zusammen mit der (0–0)-Bande des Aluminiumhydrids λ 4242 Å.-E., die Hulthén im Laboratorium auch in Absorption erhielt. Andere AlH-Banden fehlen. Doch zeichnen sich gerade die Hydridspektren durch Kantenarmut aus. Im Laboratorium erhält man meist so wenige Banden in unmittelbarer Nähe des

* Publ. Astr. Soc. Proc. **38**, 177, 1926.

** Lick Obs. Bull. Nr. 396, 1928.

*** OH: A. Fowler, Proc. Roy. Soc. **94**, 472, 1918; NH: vgl. Fowler und Gregory, Phil. Trans. (A) **218**, 351, 1919; MgH: Fowler, ebenda **209**, 447, 1909 und Monthl. Not. **67**, 530, 1907; CaH: Olmsted, Ap. J. **27**, 66, 1907.

**** Ap. J. **30**, 231, 1907.

schwingungslosen Zustandes, daß sich eine sichere Kantenformel nicht aufstellen läßt. Daher fehlt auch die Möglichkeit, die Dissoziationsenergien spektroskopisch zu schätzen. Nur beim Magnesiumhydrid ist eine Kantenformel bekannt; die Dissoziationsenergie ergibt sich zu 50 kcal. Nach Relation $\nu^3 . \mu = \text{const}$ sollte die Dissoziationsenergie von CaH nur ganz unbedeutend ($\approx 1\,\%$) kleiner sein als die von MgH. Bonhoeffer und Reichardt* haben das Gleichgewicht zwischen dem freien Hydroxylmolekül OH, Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf auf spektroskopischem Wege untersucht. Die sogenannten Wasserdampfbanden bei λ 3064 Å.-E. (0–0) sind leicht in Absorption zu erhalten. Ihr Endzustand ist der Grundzustand des Hydroxylmoleküls. Nach den gemessenen Gleichgewichtskonstanten beträgt die Wärmetönung der Reaktion $H + OH = H_2O$ 115 kcal. Mit den spektroskopischen Dissoziationsenergien von Wasserstoff und Stickstoff (100 kcal nach Witmer und 162 kcal nach Sponer) und der Wärmetönung der Knallgasreaktion (114 kcal) erhält man daraus die Dissoziationsenergie des Hydroxyls zu 123 kcal. Über die Dissoziationsenergie von NH ist nichts bekannt, sie wird sich aber von der des Hydroxyls kaum sehr unterscheiden. Erstaunlich ist das Auftreten aller dieser verhältnismäßig leicht dissoziierbaren Hydride bei der Temperatur der Sonnenatmosphäre. Das beim CH Gesagte gilt ebenso für die übrigen Hydride. Insbesondere kommen MgH und CaH, die Verbindungen mit den kleinsten Dissoziationsenergien, nur im Spektrum der Fleckengebiete vor, wo erhöhter Druck herrscht. Wahrscheinlich sind auch in der Sonne — wegen der großen Intensität ihres Lichtes, das höhere Dispersion anzuwenden gestattet — die Spektren bis zu geringeren Partialdrucken ihrer Träger nachweisbar als in den Sternen.

Chemisches Gleichgewicht in den Sternatmosphären. Die Stabilität chemischer Verbindungen in den Sternatmosphären läßt sich mit Hilfe der Nernstschen Reaktionsisochore untersuchen. So berechnete Atkinson** das Dissoziationsgleichgewicht des Titandioxyds zwischen 2500 und 4500°. Unsicher waren die Annahmen über den Wert der chemischen Konstanten und den Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer. Denn selbst die Explosionsmethode zur Messung spezifischer Wärmen bei Gasen reicht nur bis etwa 3000°, d. h. bis zur unteren Grenze der Sterntemperaturen. Eine Extrapolation war also nicht zu umgehen. Inzwischen ist die Erforschung der Bandenspektren

* ZS. f. phys. Chem. **139**, 75, 1928.

** Monthl. Not. **82**, 396, 1922; vgl. auch Russel, Ap. J. **59**, 197, 1924.

so weit fortgeschritten, daß der Beitrag der Schwingungsenergie zu den spezifischen Wärmen sich aus den optisch bestimmten Schwingungsfrequenzen der Moleküle mit mehr als ausreichender Genauigkeit errechnen läßt. Die Bandenanalyse liefert außerdem die Trägheitsmomente der Moleküle; so konnte die Theorie der chemischen Konstanten nachgeprüft und im großen und ganzen bestätigt werden*.

Für die Dissoziation zweiatomiger Moleküle in freie Atome gilt zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten (bei konstantem Druck) K_p die Formel

$$\overset{10}{\log} K_p = -\frac{D}{4{,}571\,T} + 1{,}5 \overset{10}{\log} T + \overset{10}{\log}\left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right) + \Sigma i.$$

D ist die Dissoziationsenergie in kcal pro Mol, Θ die „charakteristische" Temperatur der Schwingungsenergie und Σi die stöchiometrische Summe der chemischen Konstanten der Reaktionsteilnehmer. Der Koeffizient 1,5 von $\log T$ enthält die Glieder für die Translationsenergie und die voll angeregten Rotationsfreiheiten. Der Term der Schwingungsenergie heißt streng

$$-\log \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}, \qquad \varepsilon_n = (n + \tfrac{1}{2})\left(a'' - b''(n + \tfrac{1}{2})\right) c\,h.$$

An Stelle der Energien ε_n ist es bequem, durch Division mit der Planckschen Konstante $c_2 = \frac{c\,h}{k} = 1{,}43$ cm . grad charakteristische Temperaturen einzuführen. Für den vorliegenden Zweck genügt es, mit ganzzahligen Quantenzahlen zu rechnen und das quadratische Glied b'' der Schwingungsenergie zu vernachlässigen. Die Schwingungsfrequenz a'' (gemessen in cm^{-1}) bezieht sich auf den Grundzustand des Moleküls. Es ergeben sich dann folgende Vereinfachungen:

$$\frac{\varepsilon_n}{c_2 k} = 1{,}43\, n\, a'' = n\,\Theta, \qquad -\log \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\frac{\Theta}{T}} = +\log\left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right).$$

Die Formeln für die chemischen Konstanten der Translations- und Rotationsenergie lauten

$$i_t = -1{,}587 + 1{,}5 \overset{10}{\log} m, \qquad i_r = 38{,}40 + \overset{10}{\log} J - \log s, \qquad i = i_t + i_r.$$

* Vgl. R. Mecke, Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie. Berlin 1929.

m bedeutet das Molekular- bzw. Atomgewicht, J das Trägheitsmoment des Moleküls und s seine Symmetriezahl; diese ist 1 für Moleküle aus zwei verschiedenen und 2 für solche aus zwei gleichen Atomen. Für freie Atome ist i_r natürlich gleich Null. Nicht berücksichtigt sind bei der Berechnung der chemischen Konstanten die statistischen Gewichte der Elektronenterme im Grundzustand der Reaktionsteilnehmer. Über die Berechtigung zu ihrer Einführung herrscht noch nicht genügend Klarheit (vgl. Mecke, l. c.).

Die wesentliche Stoffkonstante ist die Dissoziationsenergie des betreffenden Moleküls. Für die bisher nur spektroskopisch erschlossenen und mit chemischen Methoden nicht faßbaren Moleküle wird die Dissoziationsenergie aus der unteren Konvergenzstelle der Bandenzüge (eventuell durch Extrapolation der Kantenformel) ermittelt (vgl. H. Sponer, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **6**, 75, 1927). Die Dissoziationsenergien homologer Verbindungen verhalten sich angenähert wie die quasi-elastischen Bindungskräfte der Moleküle. Zu ihrer Abschätzung dient die Formel

$$\nu^2 \cdot \mu = \text{const}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Es bedeuten ν die Kernschwingungsfrequenz, μ die sogenannte reduzierte Masse und m_1, m_2 die Massen der einzelnen Atome. Die Unsicherheit der spektroskopisch bestimmten Dissoziationsenergien hängt von der Präzision ab, mit der die Konstanten a'' und b'' der Kantenformel gewonnen sind, und dürfte vielfach mit 10% nicht zu gering veranschlagt sein. Legt man eine mittlere Dissoziationsenergie von 150 kcal zugrunde, mit einem Fehler von $\pm$ 15 kcal, so erhält man durch Multiplikation mit $\frac{10^3}{4{,}571\,T} \simeq 0{,}04$ bei 5000° den Fehler im $\log K_p$ zu $\pm$ 0,6. Die Werte Schwingungsenergie und der chemischen Konstanten lassen sich leicht mit genügender Genauigkeit berechnen und tragen nicht zur Vergrößerung des Fehlers bei.

Über die Zustandsbedingungen in den Sternatmosphären ist folgendes zu sagen. Die spektralphotometrisch bestimmten „effektiven" Temperaturen der Sterne beziehen sich auf die strahlende Schicht, die Photosphäre. Über der Photosphäre liegt eine optisch dünne Schicht kühlerer Gase, in der die Fraunhoferschen Linien entstehen und die daher den Namen umkehrende Schicht führt. Näherungswerte für das Verhältnis von „effektiver" Photosphärentemperatur zur Grenztemperatur der äußersten

Atmosphärenschichten sind von Jeans, Eddington und anderen abgeleitet worden; sie liegen nahe beieinander, und zwar ist

$$\frac{T_e}{T_g} \simeq 1{,}2.$$

Diese in der Theorie des Strahlungsgleichgewichts benutzten Temperaturen sind zunächst nur ein Maß für die Energiedichte der emittierten Strahlung. Die in den thermochemischen Rechnungen auftretende Temperatur dagegen ist definiert durch das mittlere Quadrat der Molekulargeschwindigkeiten. In einem abgeschlossenen System steht die Materie im Gleichgewicht mit ihrer Eigenstrahlung, und die beiden Temperaturendefinitionen fallen zusammen. Die Sternatmosphären befinden sich nur in einem stationären Zustand. So geht durch die Sonnenoberfläche ein Energiestrom von $6 \cdot 10^{10}\,\mathrm{erg\,sec^{-1}\,cm^{-2}}$. Die Materie der umkehrenden Schicht ist einer Strahlung der Photosphäre von höherer Temperatur ausgesetzt. Prinzipiell läßt diese „Belichtung" eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts gegenüber dem bei „Dunkelreaktion" herrschenden erwarten. Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß schwarzer Fremdstrahlung höherer Temperatur auf die Lage eines Gleichgewichts liegen meines Wissens noch nicht vor. Theoretisch ist nur die Gleichgewichtsverschiebung bei monochromatischer Bestrahlung von Einstein* behandelt worden. Praktisch wird der Unterschied zwischen Strahlungs- und Körpertemperatur bei der geringen Temperaturdifferenz (maximal 20%) vorläufig belanglos sein. Nach Eddington** ist „eine umsichtige Anwendung der für das thermodynamische Gleichgewicht geltenden Resultate auch für die äußeren Teile eines Sterns gestattet", da „das Material nur einer solchen Strahlung ausgesetzt wird, die sich qualitativ nicht sehr stark von der bei thermodynamischem Gleichgewicht vorhandenen unterscheidet". Die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Temperaturskalen der Sternspektren weichen noch merklich voneinander ab, da sie auf ganz verschiedenen Charakteristiken beruhen (Energieverteilung im Spektrum, Gesamtstrahlung, Farben- und Wärmeindex, Ionisationszustand). Tabelle 5 gibt die Normalwerte der Farbtemperatur, auf deren Definition hier nicht näher eingegangen werden kann, für die einzelnen Spektralklassen nach Brill***.

---

* Ann. d. Phys. **38**, 832, 1912.

** Eddington, Der innere Aufbau der Sterne, S. 404. Berlin 1928.

*** Veröffentl. Babelsberg **7**, 1,

Tabelle 5.

Sp.	T	Sp.	T	Sp.	T
		Riesensterne		Zwergsterne	
O 5	28 000°	g F 5	7200°	d F 5	7200°
B 0	20 800	g G 0	6050	d G 0	6240
B 5	16 900	g G 5	4880	d G 5	5560
A 0	13 000	g K 0	4310	d K 0	4910
A 5	10 200	g K 5	3380	d K 5	3910
F 0	8 300	g M 0	3200	d M 0	3420

Über die Temperaturen der roten Sterne, die außerhalb der Hauptsequenz stehen, ist wenig bekannt. Nach Merril*, „the temperatures of various S-type stars cover a range which overlaps that of M-type stars". Aus den Farbenindexbestimmungen von Parkhurst und Messungen Hopmanns am Rotkeilkolorimeter ergibt sich die Temperatur der N-Sterne zu 2200° bzw. 2400° im Mittel. Doch ist gerade bei diesem Spektraltypus die Anwendung des Begriffs effektive Temperatur besonders problematisch, und man wird in den Zahlen kaum mehr als einen Hinweis auf die extrem rote Farbe dieser Sterne erblicken dürfen. Der Farbenindex der R-Sterne ist nach Rufus ungefähr dem der K-Sterne gleich.

Aus der Ionisationstheorie der Atomspektren (vgl. Payne, l. c.) kann man zunächst nur Schlüsse auf den durchschnittlichen Druck des Elektronengases P_e in der umkehrenden Schicht ziehen; man erhält für P_e maximal etwa 10^{-4} Atm. Der Gasdruck P ist jedenfalls von gleicher Größenordnung wie P_e, doch nimmt mit steigender Temperatur das Verhältnis P_e/P zu (wachsende Ionisation). Der ideale Gaszustand ist weitgehend realisiert. Kondensation scheint selbst in den kühlsten Sternatmosphären nicht einzutreten. Payne wies in diesem Zusammenhang darauf hin, daß das Linienspektrum des Siliciums noch in den kühlsten Sternen auftritt. Man darf daher annehmen, daß der Sättigungsdruck auch der höchstschmelzenden bzw. siedenden Stoffe nicht erreicht wird, und wird bei dem Ansatz der Reaktionsisochore auf die Gegenwart von Bodenkörpern keine Rücksicht nehmen. Das Gravitationsfeld des Sternes übt auf die Lage des chemischen Gleichgewichts keinen Einfluß aus, solange der Temperaturgradient innerhalb der Sternatmosphäre vernachlässigt werden kann. Milne** und Rossberg*** haben gezeigt, daß in einer isothermen Atmosphäre die Bedingungen des hydrodynamischen und chemischen Gleichgewichts überall miteinander vereinbar sind.

* Ap. J. **65**, 46, 1927.
** Proc. Cambr. Phil. Soc. **22**, 493, 1925.
*** Arkiv f. Mat., Astr. och Fys. **18**, Nr. 20, 1924.

Sind die Komponenten eines Gleichgewichts nicht in chemisch äquivalenten Mengen zugegen, so wird das den Dissoziationsgrad etwas beeinflussen. Da aber unsere Kenntnisse über das Verhältnis der Partialdrucke der einzelnen Elemente zum Gesamtdruck unsicher sind, ist es praktisch ziemlich gleichgültig, ob einer der Reaktionsteilnehmer oder an der Reaktion nicht beteiligte Fremdelemente im Überschuß vorhanden sind. An die vollständige Berechnung des Gleichgewichts eines solchen „Vielstoffsystems" wie einer Sternatmosphäre ist nicht zu denken. Man muß sich darauf beschränken, enge Ausschnitte zu betrachten, und über die Konzentration der als unabhängige Variable gewählten Reaktionsteilnehmer plausible Annahmen machen. Die relativen Häufigkeiten der chemischen Elemente in den Sternatmosphären hat Payne durch Untersuchung des „Verschwindens" der Spektrallinien statistisch zu bestimmen versucht. Die von Miss Payne ermittelten Zahlen (Atomprozente, vgl. Tabelle 6) beruhen auf der Annahme, daß der Prozentsatz absorptionsfähiger Atome in dem Zustand (p, T), wo die betreffende Spektrallinie gerade noch sichtbar ist (verschwindet), umgekehrt proportional ist der Häufigkeit des zugehörigen Elements, und weisen nach ihrer Ansicht eine ausgeprägte Parallelität mit der Verbreitung der chemischen Elemente in der Erdkruste auf.

Tabelle 6.

14 Si	5,7	6 C	3,6	22 Ti	0,43	23 V	0,05
11 Na	5,7	20 Ca	2,9	25 Mn	0,36	38 Sr	0,002
12 Mg	4,2	26 Fe	2,5	24 Cr	0,29	54 Ba	0,005
13 Al	3,6	30 Zn	0,57	19 K	0,11	3 Li	0,0000

Da die Spektren einiger sich sehr verbreitender Elemente (O, N, S, Zr, Ni) noch nicht genügend analysiert waren, mußten diese einstweilen übergangen werden. Den für Wasserstoff und Helium erhaltenen Relativzahlen ist infolge der bekannten spektroskopischen Anomalien dieser Elemente keine Bedeutung beizumessen, weswegen sie in die Tabelle nicht aufgenommen sind. Bemerkenswert ist, daß die von Unsöld* auf Grund einer ganz anderen Methode (Messung von Linienkonturen) gewonnenen Relativzahlen für Na, Al, Ca, Sr und Ba in der Sonnenatmosphäre erstaunlich gut mit den Werten von Payne übereinstimmen. Payne benutzte nach dem Vorgang von Fowler und Milne die Photosphärentemperaturen, Unsöld dagegen die Grenztemperatur der Sonnenatmosphäre. Daher sind die Absolutwerte der von ihm er-

* ZS. f. Phys. **46**, 765, 1928.

rechneten Partialdrucke um etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner als die von Payne*.

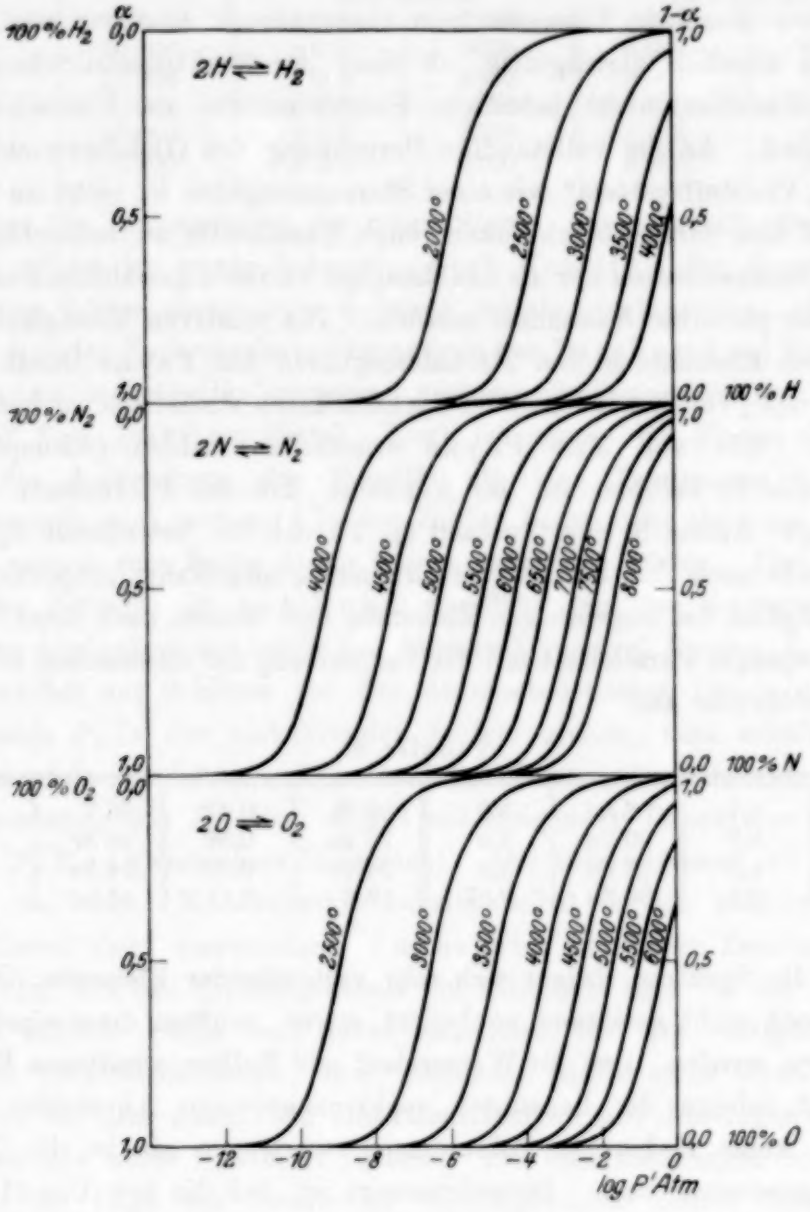


Fig. 1. Dissoziationsgleichgewichte von H_2, N_2 und O_2.

Spezielle Gleichgewichte. Zuerst sollen die Dissoziationsgleichgewichte der elementaren Gase H_2, N_2 und O_2 betrachtet werden. Die spektroskopisch bestimmten Dissoziationsenergien betragen für H_2

* Vgl. Harvard Circ. Nr. 334, 1928.

100 kcal nach Witmer*, für N_2 und O_2 268 und 162 kcal nach Birge und Sponer**. Die Dissoziationsgleichgewichte lauten

$$H_2 \quad \log K_p = -\frac{100\,000}{4{,}571\,T} + 1{,}5 \log T + \log\left(1 - e^{-\frac{5930}{T}}\right) + 0{,}18$$

$$N_2 \quad \log K_p = -\frac{268\,000}{4{,}571\,T} + 1{,}5 \log T + \log\left(1 - e^{-\frac{3330}{T}}\right) + 0{,}41$$

$$O_2 \quad \log K_p = -\frac{162\,000}{4{,}571\,T} + 1{,}5 \log T + \log\left(1 - e^{-\frac{2220}{T}}\right) + 0{,}40.$$

Fig. 1 zeigt eine graphische Darstellung der Dissoziationsgrade α als Funktion des Totaldruckes P' (Summe der Partialdrucke des atomaren und molekularen Gases), wie sie sich aus der Formel (1) ergeben.

$$\log K_p = \log \frac{p_A^2}{p_{A_2}^2} = \log \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P', \quad P' = p_A + p_{A_2}. \qquad (1)$$

Unter chemischen Gesichtspunkten soll nicht ohne Willkür die Dissoziation als „vollständig" gelten, wenn $\alpha = 99\,\%$ ist. Sieht man vorerst davon ab, daß der größte Teil dieser drei Gase sich bei tiefen Temperaturen in Form von Verbindungen vorfindet, so würden ihre Gesamtmengen in den Sternatmosphären etwa den Partialdrucken 10^{-5} (H_2), 10^{-6} (O_2) und 10^{-7} (N_2) entsprechen. Die Temperaturen der „vollständigen" Dissoziation sind dann für $H_2 \approx 2800^0$, für $N_2 \approx 5700^0$ und für $O_2 \approx 3900^0$. Unter den Zustandsbedingungen der Sonnenflecke ($T \approx 4500^0$, Druck $\approx 10^{-2}$Atm.) würde Wasserstoff gerade vollständig in Atome dissoziiert sein, während sich Sauerstoff und erst recht Stickstoff noch ganz in molekularer Form befinden.

Die Formel für das Dissoziationsgleichgewicht binärer Verbindungen aus verschiedenen Atomen lautet:

$$\log K_p = \log \frac{p_A \cdot p_B}{p_{AB}} = \log \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P', \quad P' = p_A + p_B + p_{AB}, \qquad (2)$$

unter der Voraussetzung, daß A und B in chemisch äquivalenten Mengen vorhanden sind, d. h. $p_A = p_B$ ist. Mit dieser Formel suchte Atkinson den Druck in den Atmosphären der M-Sterne abzuschätzen, indem er plausible Annahmen über den Dissoziationsgrad von TiO_2 machte***. Da

* Proc. Nat. Acad. Sc. **12**, 238, 1926.

** Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

*** Die graphische Darstellung der Dissoziationsgrade von TiO_2 in seiner Arbeit (Monthl. Not. **82**, 396, 1922) ist schwer verständlich. Anscheinend blieb bei der Korrektur unbemerkt, daß der Drucker sämtliche drei Skalen der Figur im verkehrten Sinne beziffert hat.

jetzt die Drucke aus der Ionisationstheorie der Atomspektren und den Messungen von Linienkonturen schon ziemlich genau bekannt sind, lassen sich die Dissoziationsgrade berechnen und ein Vergleich anstellen, bis zu welchen Partialdrucken des Trägers sein Absorptionsspektrum in den Sternatmosphären noch sichtbar ist. Ist die Annahme erlaubt, daß die molekularen Absorptionskoeffizienten von gleicher Größenordnung sind, so müssen auch die Grenzpartialdrucke P_g, bei denen die Absorptionsbanden der einzelnen Verbindungen im Spektrum gerade verschwinden, von gleicher Größenordnung sein. Für die Moleküle TiO, C_2, CN und CH liegen die notwendigen Daten vor. Es gelten die Gleichgewichtsformeln:

$$\text{TiO} \quad \log K_p = -\frac{160\,000}{4{,}571\,T} + 1{,}5 \log T + \log\left(1 - e^{-\frac{1430}{T}}\right) - 0{,}15$$

$$\text{C}_2 \quad \log K_p = -\frac{160\,000}{4{,}571\,T} + 1{,}5 \log T + \log\left(1 - e^{-\frac{2310}{T}}\right) + 0{,}25$$

$$\text{CN} \quad \log K_p = -\frac{210\,000}{4{,}571\,T} + 1{,}5 \log T + \log\left(1 - e^{-\frac{2940}{T}}\right) + 0{,}07$$

$$\text{CH} \quad \log K_p = -\frac{90\,000}{4{,}571\,T} + 1{,}5 \log T + \log\left(1 - e^{-\frac{4000}{T}}\right) - 0{,}40.$$

Die Beobachtungen liefern die obere Temperaturgrenze des Auftretens eines bestimmten Molekülspektrums. Bei den Swanbanden ist die Temperatur von R 0 gleich der von K 0 angenommen worden. Die Drucke P' wurden auf Grund der relativen Häufigkeit der Elemente (vgl. Tabelle 6) geschätzt unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Elemente bei den betreffenden Temperaturen noch andere Verbindungen eingehen. Die elementaren Gase Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff dürfen sämtlich als im atomaren Zustand befindlich betrachtet werden, wie ein Vergleich mit Fig. 1 für die speziellen Temperaturen und Drucke zeigt. Die Absolutwerte von P' beruhen auf der Annahme eines mittleren Partialdrucks des Calciums von 10^{-7} Atm. (zwischen G 0 und M 8) nach Payne (Harvard Circ. Nr. 334). Aus P' und K_p findet man α nach Formel (2) und damit

$$P_g = \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right) P'. \tag{3}$$

Grenze	TiO	3800°	$\log K_p = -4{,}4$,	$\log P' = -8{,}0$,	$P_g = 10^{-12{,}2}$
„	C_2	4300°	$\log K_p = -2{,}8$,	$\log P' = -8{,}0$,	$P_g = 10^{-13{,}2}$
„	CN	6500°	$\log K_p = -1{,}7$,	$\log P' = -7{,}0$,	$P_g = 10^{-12{,}9}$
„	CH	7200°	$\log K_p = +2{,}3$,	$\log P' = -6{,}5$,	$P_g = 10^{-15{,}9}$.

Die drei ersten P_g-Werte stimmen besser überein, als man erwarten konnte. Der Wert für CH, der offensichtlich herausfällt, ist etwas unsicher. Denn die relative Häufigkeit von C und H ist sehr verschieden, und daher sind die Bedingungen für die Anwendung der Gleichung (2) nicht mehr erfüllt ($p_A \neq p_B$). P' ist also etwas willkürlich zwischen p_C und p_H geschätzt.

Die Frage nach der relativen Temperaturbeständigkeit des CH- und CN-Moleküls war oben schon berührt worden. Wenn in den Sternatmosphären das CH-Spektrum bis zu höheren Temperaturen auftritt als das CN-Spektrum, obwohl die Dissoziationsenergie von CH viel kleiner ist als die von CN, so sollte man vermuten, daß Wasserstoff in sehr großem Überschuß vorhanden ist und so die Dissoziation von CH zurückdrängt. Zahlenmäßig zeigt sich folgendes. Nach (2) gilt

$$\log \frac{p_{CH}}{p_{CN}} = \log \frac{K_p^{CN}}{K_p^{CH}} + \log \frac{p_H}{p_N}.$$

T	$\log K_p^{CN}$	$\log K_p^{CH}$	$\log \frac{K_p^{CN}}{K_p^{CH}}$	$\log \frac{p_{CH}}{p_{CN}}$		$\log \frac{p_{CH}}{p_{CN}}$	
6000°	− 2,33	+ 1,69	− 4,0	− 2,0	$\log \frac{p_H}{p_N} = +2{,}0$	0,0	$\log \frac{p_H}{p_N} = +4{,}0$
6500	− 1,72	+ 1,95	− 3,7	− 1,7		+ 0,3	
7000	− 1,19	+ 2,19	− 3,4	− 1,4		+ 0,6	
7500	− 0,74	+ 2,40	− 3,1	− 1,1		+ 0,9	
8000	− 0,34	+ 2,58	− 2,9	− 0,9		+ 1,1	

Nach Spalte 6 müßte $\frac{p_H}{p_N} = 10^4$ gesetzt werden, um zu erreichen, daß $\frac{p_{CH}}{p_{CN}} > 1$ wird. Diese Annahme erscheint ganz unmöglich, man sollte etwa $\frac{p_H}{p_N} = 10^2$ erwarten (Spalte 5). Auch dieser große Wert für die relative Häufigkeit des Wasserstoffs gilt nur in den äußersten Schichten eines Sterns, wo sich der Wasserstoff durch Diffusion ansammelt, wie Rosseland bei Betrachtung der elektrischen Raumladungsverhältnisse im Sterninnern zeigte*. Eine so reichliche Beimengung von Wasserstoff zu der ganzen Sternmaterie würde nach Eddington das mittlere Molekulargewicht in mit den Beobachtungen ganz unverträglicher Weise herabsetzen.

* Monthl. Not. **85**, 541, 1925.

Bisher ist auf die Größe der optischen Absorptionskoeffizienten der verglichenen Gase noch keine Rücksicht genommen. Die betreffenden Bandenspektren gehören zu den Elektronensprüngen $^3P - {}^3P$ (TiO), $^3P - {}^3P$ (C_2), $^2S - {}^2S$ (CN) und $^2D - {}^2P$ (CH). In den ersten drei Spektren ist die Summe der Bahnimpulse der Elektronenkonfiguration im Anfangs- und Endzustand gleich. Solche Übergänge sind bei Atomspektren „verboten". In Bandenspektren treten sie häufig auf. Doch darf angenommen werden, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten solcher Sprünge viel kleiner sind als bei nicht verbotenen, d. h. die Absorptionskoeffizienten sind geringer. Jetzt kann das abweichende Verhalten des CH-Spektrums so gedeutet werden, daß ihm ein beträchtlich größerer Absorptionskoeffizient zukommt und das Spektrum daher bis zu viel geringeren Partialdrucken seines Trägers sichtbar bleibt ($P_g = 10^{-15{,}9}$). Die Absorptionskoeffizienten verbotener und nicht verbotener Übergänge sind von ganz verschiedener Größenordnung. Mit der Annahme, daß der Absorptionskoeffizient der Kohlenwasserstoffbanden etwa 10^2 mal so groß ist wie der der Cyanbanden, läßt sich die relative Häufigkeit $\frac{p_H}{p_N}$ von 10^4 auf die plausible Zahl 10^2 herabsetzen. In dieser Richtung dürfte die Lösung der Schwierigkeit zu suchen sein, die sich beim Vergleich des CH- und CN-Spektrums ergab.

Nachdem die Größenordnung des Grenzpartialdrucks bekannt ist, läßt sich jetzt rückwärts die obere Temperaturgrenze für das Auftreten anderer Molekülspektren abschätzen. Für die OH-Banden soll gesetzt werden $P_g = 10^{-15}$ Atm. (Elektronenübergang $^2S - {}^2P$). Das Dissoziationsgleichgewicht lautet:

$$\text{OH} \quad \log K_p = -\frac{123\,000}{4{,}571\,T} + 1{,}5 \log T + \log\left(1 - e^{-\frac{5100}{T}}\right) - 0{,}18$$

T	6000°	6500°	7000°	7500°	8000°	8500°	9000°
$\log K_p$ . .	+ 0,8	+ 1,1	+ 1,5	+ 1,7	+ 2,0	+ 2,2	+ 2,4

Mit einem Totaldruck $P'_{OH} = 10^{-6{,}0}$ Atm. findet man als Grenze 8000°, also einen frühen F-Typ. Bisher sind die OH-Banden nur im Sonnenspektrum aufgefunden. Die Beobachtung in den Sternen wird nicht leicht sein. Die (0 — 0)-Bande λ 3064 Å.-E. liegt nahe der Grenze der kontinuierlichen atmosphärischen Absorption, und die nächsthöhere Diagonale des Kantenschemas fällt in ein Spektralbereich, in dem die Reflexionskraft des Silberbelags der Spiegelteleskope recht ungenügend ist.

Zum Schluß soll noch auf das Erscheinen der MgH-Banden in den Sonnenflecken eingegangen werden. Das Dissoziationsgleichgewicht des Magnesiumhydrids lautet:

$$\text{MgH} \quad \log K_p = -\frac{50\,000}{4{,}571\,T} + 1{,}5 \log T + \log\left(1 - e^{-\frac{2140}{T}}\right) - 0{,}68$$

$T = 4200^0$ (Fleckengebiete) $\log K_p = +1{,}7$; $T = 6000^0$ (Sonne) $\log K_p = +2{,}7$

$P_{Mg} = 10^{-4{,}0}$ Atm.	$P_{Mg} = 10^{-7{,}0}$ Atm.
$P_H = 10^{-2{,}5}$	$P_H = 10^{-5{,}5}$
$P_{MgH} = 10^{-8{,}2}$	$P_{MgH} = 10^{-15{,}2}$

Trotz der geringen Dissoziationsenergie erreicht das Magnesiumhydrid in den Sonnenflecken einen Partialdruck von 10^{-8} Atm., der ausreicht, sein Spektrum erscheinen zu lassen, selbst wenn die wirksame Schichtdicke in den Fleckengebieten erheblich geringer ist als für andere Verbindungen in der umkehrenden Schicht. Nach Hale* koinzidiert eine große Zahl von MgH-Linien mit sehr schwachen Rowlandschen Linien des Sonnenspektrums. Außerhalb der Flecken erreicht das Magnesiumhydrid einen Partialdruck von etwa 10^{-15} Atm. So ist auch dort das schwache Auftreten des Spektrums verständlich (Elektronensprung $^2P - {}^2S$).

Nachsatz bei der Korrektur. W. Heitler und G. Herzberg** haben kürzlich gezeigt, daß beim adiabatischen Zusammenführen unangeregter Atome in vielen Fällen angeregte Moleküle entstehen (N_2^+, CO^+, CN, SiN, BO), bzw. daß angeregte Atome bei Bindung Moleküle im Grundzustand ergeben, wie es die quantenmechanische Theorie der homöopolaren Bindung fordert. Die vorangehenden Gleichgewichtsberechnungen sind also mindestens beim Cyan unvollständig. Die Dissoziationsenergie wäre um die Energiedifferenz zwischen dem angeregten und normalen Zustand des CN-Moleküls zu verringern. Das wirkt im Sinne vermehrter Dissoziation. Andererseits steigt mit wachsender Temperatur der Prozentsatz angeregter C-Atome, die bei Bindung an nichtangeregte N-Atome CN-Moleküle im Grundzustand ergeben. Es ist beabsichtigt, diese Fragen weiter zu verfolgen.

Herrn Professor Dr. Kohlschütter bin ich zu größtem Dank für sein freundliches Interesse an meiner Arbeit und Herrn Professor Dr. Mecke für wertvolle Ratschläge und Hinweise verpflichtet.

Universitätssternwarte Bonn, 18. März 1929.

* Vgl. Fowler, Monthl. Not. **67**, 534, 1907.

** ZS. f. Phys. **53**, 52, 1929.

Bemerkungen zur Arbeit des Herrn M. Broszko „Über die Grundprinzipien der speziellen Relativitätstheorie Einsteins“ *.

Von **Gustav Hueber** in Wien.

(Eingegangen am 30. März 1929.)

Die in der genannten Arbeit als grundlegend aufgestellte Forderung läßt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$\frac{(m-1)\lambda}{2} : n\lambda = -\frac{(m-1)\lambda'}{2} : n\lambda' \qquad (1)$$

oder:

$$c : v = -c' : v',$$

in leicht verständlicher Bezeichnungsweise.

Man erkennt ohne weiteres, daß diese Forderung das Relativitätstheorem gar nicht enthält. Dasselbe wird vielmehr nachträglich und unabhängig hiervon eingeführt mit:

$$\frac{AB}{\mathfrak{Q}A} = -\frac{A'B'}{\mathfrak{Q}'A'} \quad \text{oder:} \quad v = -v'. \qquad (2)$$

Dies in (1) eingesetzt, liefert die Forderung der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit. Somit enthalten die beiden voneinander unabhängigen Gleichungen (1) und (2) nichts anderes als die beiden voneinander unabhängigen Forderungen Einsteins.

Broszkos Beweis, der doch in Wahrheit beide Forderungen an die Spitze stellt, muß also wohl Bedenken erregen.

---

* M. Broszko, ZS. f. Phys. **53**, 151—153, 1929.

Richtigstellung einer Anmerkung in E. Wredes Arbeit „Konzentrationsmessungen an einatomigem Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff.“*

Von **P. Harteck** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 9. April 1929.)

In meiner Arbeit „Die innere Reibung des atomaren Wasserstoffs“ (ZS. f. phys. Chem. **139**, 98, 1928) ist folgende Anmerkung zu lesen: „Aus einer mündlichen Mitteilung erfuhr ich von Herrn Dr. Wrede, daß er schon vor mir eine ähnliche Anordnung zur Bestimmung von H-Atomkonzentrationen benutzte.“

In der später erschienenen Arbeit des Herrn Wrede, ZS. f. Phys. **54**, 55, 1929, findet sich nun folgende Stelle: „Anmerkung bei der Korrektur: „Zu der durchaus irreführenden Anmerkung in der Arbeit von P. Harteck, ZS. f. phys. Chem. **139**, 98, 1928, muß gesagt werden, daß die Benutzung dieses Prinzips zur Konzentrationsmessung erst nach dessen mündlicher Mitteilung an die Herren K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, die zuerst im März 1927 erfolgt war, von seiten des letzteren in Angriff genommen wurde.“

Hierauf habe ich folgendes zu erwidern: Ich habe vor Beginn meiner Arbeit (Januar 1928) weder direkt von Herrn Wrede (den ich erst später kennenlernte), noch indirekt über einen dritten (Bonhoeffer) etwas davon erfahren, daß Herr Wrede über den gleichen Gegenstand arbeitete. Meine Versuche habe ich vielmehr völlig unabhängig und ohne Kenntnis der Versuche von Wrede begonnen. Von Herrn Wredes früherer Beschäftigung mit dem Gegenstand, die in meiner Anmerkung erwähnt ist, habe ich während meiner Arbeit Kenntnis erhalten.

---

* ZS. f. Phys. **54**, 55, 1929.

Autorenregister.

Akulov, N. Zur Atomtheorie des Ferromagnetismus. S. 582.

Anderson, Wilhelm. Gewöhnliche Materie und strahlende Energie als verschiedene „Phasen" eines und desselben Grundstoffes. S. 433.

Andreeff, A., Fréedericksz, V. und Kazarnowsky, I. Die Abhängigkeit der piezoelektrischen Konstante bei Quarz von der Temperatur. S. 477.

Atkinson, R. d'E. und Houtermans, F. G. Zur Frage der Aufbaumöglichkeit der Elemente in Sternen. S. 656.

Basart, J. C. M. s. Burgers.

Bethe, H. Über den Durchgang von Kathodenstrahlen durch gitterförmige elektrische Felder. S. 703.

Boas, W. und Schmid, E. Über die Dehnung von Cadmiumkristallen. S. 16. Berichtigung. S. 740.

Bock, R. Über die Homogenität des magnetischen Feldes in der Helmholtz-Gaugainschen Doppelkreisanordnung. S. 257.

Bonino, G. B. Bemerkungen über das Ultrarotspektrum einiger Halogenverbindungen. S. 803.

Borelius, G. Bemerkungen zu den Resultaten der wellenmechanischen Berechnungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes reiner Metalle. S. 806.

Bothe, W. Die Streuabsorption der Elektronenstrahlen. S. 161.

Brentano, J. Der Gebrauch von Verstärkerröhren zur Messung kleiner Energiebeträge. S. 571.

Burger, D. Intensitätsmessungen im Heliumspektrum. S. 643.

Burgers, W. G. und Basart, J. C. M. Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen. II. Über die Orientierung der Kristalle, welche sich durch Rekristallisation nach starker Deformation bilden. S. 74.

Dembiński, Sophie. Über die Kristallstruktur dünner Metallschichten. S. 46.

Dieke, G. H., Imanishi, S. und Takamine, T. Neue Gesetzmäßikeiten im Bandenspektrum des Heliums. II. S. 826.

Dorfman, J. und Jaanus, R. Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus. I. Teil. S. 277.

— und Kikoin, I. Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus. II. Teil. S. 289.

Ehrenberg, Werner und Jentzsch, Felix. Über die Auslösung von Photoelektronen durch Röntgenstrahlen aus Metallspiegeln an der Grenze der Totalreflexion. S. 227.

Eisenhut, O. und Kaupp, E. Über einen Weg der spektralanalytischen Bestimmung leicht schmelzbarer und flüchtiger Substanzen mittels Lenardröhren. S. 427.

Elenbaas, W. s. Peteri.

Enskog, D. Über die Entropie der Gase bei irreversiblen Prozessen. S. 498.

Epstein, Paul S. Zur Theorie des Radiometers. S. 537.

Eymers, J. G. s. Kapuściński.

Fanselau, G. Die Erzeugung weitgehend homogener Magnetfelder durch Kreisströme. S. 260.

Finkelnburg, W. und Mecke, R. Die Bandensysteme im Molekülspektrum des Wasserstoffs. Teil I: Das Singulettsystem. S. 198.

— — Dasselbe. Teil II: Das Triplettsystem. S. 597.

Fischer, V. Beiträge zur Thermodynamik der Gemische. S. 715.

Fock, V. und Iwanenko, D. Über eine mögliche geometrische Deutung der relativistischen Quantentheorie. S. 798.

Fréedericksz, V. s. Andreeff.

Friesen, Sten von. Über die Atomebenenabstände der Gipskristalle. S. 679.

Gebauer, R. s. Rausch von Traubenberg.

Germer, L. H. Eine Anwendung der Elektronenbeugung auf die Untersuchung der Gasadsorption. S. 408.

Ghosh, P. N., Mahanti, P. C. und Gupta, D. N. Sen. Das elektrische Moment von Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid. S. 711.

Goldbaum, G. und Waetzmann, E. Geschwindigkeitsmessungen mit erhitzten Drähten in stehenden Luftwellen. S. 179.

Gremmer, W. Serien im Kryptonbogenspektrum. S. 215.

Grosse, Aristid v. Warum bei radioaktiven Umwandlungen keine H-Kerne ausgesandt werden können. S. 764.

Gupta, D. N. Sen s. Ghosh.

Hanle, W. Die Anregungsfunktion der Quecksilberresonanzlinie 2537. S. 848.

— Bemerkung über die Intensität von Spektrallinien. S. 852.

— und Richter, E. F. Polarisationserscheinungen bei der stufenweisen Anregung der Fluoreszenz von Quecksilberdampf. S. 811.

— und Quarder, B. Über Polarisation bei Neon-Elektronenstoßleuchten und Neon-Kanalstrahlleuchten. S. 819.

Harteck, P. Richtigstellung einer Anmerkung in E. Wredes Arbeit „Konzentrationsmessungen an einatomigem Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff." S. 881.

Heckmann, O. und Siedentopf, H. Über die Struktur der kugelförmigen Sternhaufen. S. 518.

Hertlein, H. F. Über die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen. S. 341.

Holtsmark, J. Zur Theorie der Kopplungsverbreiterung von Spektrallinien. S. 761.

Houtermans, F. G. s. Atkinson.

Hueber, Gustav. Bemerkungen zur Arbeit des Herrn M. Broszko „Über die Grundprinzipien der speziellen Relativitätstheorie Einsteins". S. 880.

Hupfeld, Hans-Hermann. Die Nachleuchtdauern der J_2-, K_2-, Na_2- und Na-Resonanzstrahlung. S. 484.

Hylleraas, Egil A. Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium. S. 347.

Imanishi, S. s. Dieke.

Iwanenko, D. s. Fock.

Jaanus, R. s. Dorfman.

Jaeger, Robert. Zusatz zu der Arbeit: Eine Kompensationsmethode zur Messung schwacher Ströme. S. 152.

Japolsky, N. S. Über die achsensymmetrischen elektromagnetischen Wellen mit axialer Fortpflanzungsrichtung. S. 108.

Jentzsch, Felix s. Ehrenberg.

Kapuściński, W. und Eymers, J. G. Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Quecksilberhydrids. S. 246.

Kaupp, E. s. Eisenhut.

Kazarnowsky, I. s. Andreeff.

Kettmann, Gustav. Berichtigung. S. 596.

Kikoin, I. s. Dorfman.

Klingelfuss, Fr. Der numerische Wert des Planckschen Wirkungsquantums h nach den Konstanten aus der Elektrodenfunktion und dem Minimumpotential. S. 300.

Koenigsberger, J. Messung magnetischer Suszeptibilität in schwachen Feldern. S. 511.

Kost, Hans. Leitfähigkeitsänderungen von Kupferoxydul. S. 367.

Kudar, J. Zur Quantenmechanik der Radioaktivität. (Nachtrag.) S. 297.

Kussmann, A. und Scharnow, B. Über die Koerzitivkraft. I. Teil. Koerzitivkraft und mechanische Härte. S. 1.

Leontowitsch, M. Bemerkung über das Spektrum des in K_2CO_3-Lösung zerstreuten Lichtes. S. 155.

Levy, S. Über die Frequenzänderung des Lichtes durch Variation des optischen Weges. S. 674.

Lindberg, Ernst. Röntgenspektroskopische Messungen in den M-Absorptionsspektren der Elemente Uran bis Wolfram. S. 632.

Löhle, F. Über die Abhängigkeit des Reizschwellenwertes vom Sehwinkel. S. 137.

Madelung, E. Eine Übertragung der Diracschen Theorie des Elektrons in gewohnte Formen. S. 303.

Mahanti, P. C. s. Ghosh.

— s. Ray.

Mandel, Heinrich. Zur Axiomatik der fünfdimensionalen Relativitätstheorie. S. 564.

— Zur tensoriellen Form der wellenmechanischen Gleichungen des Elektrons. S. 567.

Mark, H. Zur Theorie der Flüssigkeitsinterferenzen. S. 505.

Masima, M. und Sachs, G. Dichte und Kaltverformung. S. 666.

Mecke, B. s. Finkelnburg.

Mirolubow, N. und Poroikow, J. Bestimmung und Erhaltung der Isohomogenität der Röntgenstrahlen bei Filtration. S. 399.

Mrozowski, S. Bemerkung zur Röntgenlumineszenz des Quecksilberdampfes. S. 422.

Murmann, Hans. Untersuchungen über die Durchlässigkeit dünner Metallschichten für langwellige ultrarote Strahlung und ihre elektrische Leitfähigkeit. S. 741.

Orthmann, W. Über die Veränderung von Resonanzlinien durch vielfach wiederholten Comptoneffekt. S. 767.

Ortner, Gustav und Stetter, Georg. Über den elektrischen Nachweis einzelner Korpuskularstrahlen. S. 449.

Pavlov, V. und Sueva, N. Eine Methode zur Bestimmung der kritischen Spannungen und deren Anwendung auf Quecksilberdampf. S. 236.

Peteri, M. G. und Elenbaas, W. Intensitäten im He-Spektrum als Funktion von Druck und Elektronengeschwindigkeit. S. 92.

Pogány, B. und Schmid, R. Über die Intensität der NO-γ-Banden. S. 779.

Pokrowski, G. I. Über die Synthese von Elementen. S. 123.

— Dasselbe II. S. 724.

Poroikow, J. s. Mirolubow.

Predwoditelew, A. S. Berichtigung zur Arbeit: „Über die absoluten Geschwindigkeiten der H_2O-Moleküle, welche bei der Dehydratation von Kristallhydraten herausfliegen." II. S. 159.

Quarder, B. s. Hanle, W.

Rabi, I. I. Zur Methode der Ablenkung von Molekularstrahlen. S. 190.

Radecker, W. s. Sauerwald.

Raschevsky, N. v. Bemerkung über den zeitlichen Verlauf der thermodynamischen Prozesse. S. 736.

Rausch von Traubenberg, H. und Gebauer, R. Über den Starkeffekt II. Ordnung bei der Balmerserie des Wasserstoffs. S. 307.

Ray, B. und Mahanti, P. C. Feinstrukturabsorptionskanten der Metalle und Metalloide im Röntgengebiet. S. 534.

Richter, E. F. s. Hanle, W.

Sachs, G. s. Masima.

Sauerwald, F. und Radecker, W. Über die Messung der inneren Reibung der Metalle, insbesonders des Quecksilbers. S. 844.

Schaefer, Clemens. Eine Bemerkung zum Ramaneffekt. S. 153.

— Die Eigenschwingungen der CO_3-Gruppe. S. 676.

Scharnow, B. s. Kussmann.

Schmid, E. s. Boas.

—, R. s. Pogány.

Schütz, Wilhelm. Bemerkung zum $\mathfrak{Tg}\, C \cdot \frac{H}{T}$-Gesetz der paramagnetischen Drehung der Polarisationsebene. S. 731.

Sexl, Theodor. Zur Quantentheorie des Atomkerns. S. 445.

Siedentopf, H. s. Heckmann.

Skobelzyn, D. Über eine neue Art sehr schneller β-Strahlen. S. 686.

Sokolow, W. A. Über die Bestimmung des Radiumgehaltes mit Hilfe der γ-Strahlen. S. 385.

Steinhäusser, Hans. Untersuchungen über elektrodenlose Ringentladung bei ungedämpfter Anregung. S. 788.

Stern, O. Erwiderung auf die Bemerkung von D. A. Jackson zu John B. Taylors Arbeit: „Das magnetische Moment des Lithiumatoms". S. 158.
Stetter, Georg s. Ortner.
Sueva, N. s. Pavlov.
Suhrmann, Rud. Über die Gesetzmäßigkeiten der lichtelektrischen Gesamtemission. S. 99.
Szivessy, G. Bemerkung über die Justierung und den Gebrauch des Braceschen Halbschattenkompensators. S. 594.
Takamine, T. s. Dieke.
Trumpy, B. Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. III. S. 372.
Tummermann, L. A. s. Wawilow.
Vrkljan, V. S. Das eindimensionale relativistische Kepler-Problem in der Wellenmechanik. S. 133.
Waetzmann, E. s. Goldbaum.
Wawilow, S. J. und Tummermann, L. A. Ein merkwürdiger Fall der Photolumineszenz von Flüssigkeiten. S. 270.
Weizel, W. Analyse des Bandenspektrums des Heliums. S. 321.
Wildt, Rupert. Über die Absorptionsbanden der Fixsternspektren. S. 856.
Wrede, Erwin. Konzentrationsmessungen an einatomigem Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. S. 53.
Zaycoff, Raschco. Zur neuen Quantentheorie. S. 588.
— Zur Begründung einer neuen Feldtheorie von A. Einstein. (Zweite Mitteilung.) S. 590.
— Dasselbe. (Dritte Mitteilung.) S. 738.